

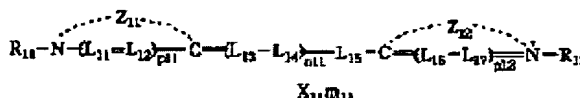
# SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC EMULSION, AND SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL CONTAINING THIS EMULSION

Patent number: JP10239789  
 Publication date: 1998-09-11  
 Inventor: YAMASHITA KATSUHIRO; KOBAYASHI KATSU  
 Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD  
 Classification:  
 - international: G03C1/14; G03C1/29  
 - european:  
 Application number: JP19970122228 19970513  
 Priority number(s):

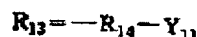
## Abstract of JP10239789

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silver halide photographic emulsion, high in spectral sensitization sensitivity and light absorbance per unit area of the silver halide grain surfaces, by making the emulsion contain silver halide particles having a specified light absorbance strength.

SOLUTION: This silver halide emulsion contains the silver halide grains having a light absorbance strength of  $\geq 100$ . A dye represented by the formula is added in an amount corresponding to  $\geq 80\%$  of a saturated coating amount and the sum of the addition amounts of the sensitizing dyes corresponds to  $\geq 160\%$  of the saturated coating amount. In the formula, each of R11 and R12 is an alkyl group, and at least one of them is an alkyl group represented by R13; R14 is a simple bond or a divalent bonding group; Y11 is an aryl or heterocyclic group; each of Z11 and Z12 is an atomic group necessary to form a 5- or 6-membered N-containing ring; each of L11 -L17 is methine group; X11 is a counter ion necessary to balance the charge; and each of p12, p11, and n11, m11 is a specified number.



I



II

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-239789

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月11日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

G 0 3 C 1/14  
1/29

G 0 3 C 1/14  
1/29

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 50 頁)

(21) 出願番号 特願平9-122228

(22) 出願日 平成9年(1997) 5月13日

(31) 優先権主張番号 特願平8-282595

(32) 優先日 平8(1996)10月24日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平8-348524

(32) 優先日 平8(1996)12月26日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 山下 克宏

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 小林 克

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真乳剤及び該ハロゲン化銀写真乳剤を含むハロゲン化銀写真感光材料

(57) 【要約】

【課題】 分光増感感度の高いハロゲン化銀写真乳剤および該乳剤を用いたハロゲン化銀写真感光材料を提供する。

【解決手段】 (1) 光吸収強度が100以上のハロゲン化銀粒子を含むハロゲン化銀写真乳剤及び該ハロゲン化銀写真乳剤を含有するハロゲン化銀写真感光材料。

(2) 分光吸収極大波長が500nm以下であり、かつ光吸収強度が60以上100未満のハロゲン化銀粒子を含むハロゲン化銀写真乳剤及び該ハロゲン化銀写真乳剤を含有するハロゲン化銀写真感光材料。

(3) 特定のシアニン色素を飽和被覆量の80%以上添加し、かつ増感色素の総添加量が飽和被覆量の160%以上であるハロゲン化銀写真乳剤を含有したハロゲン化銀写真感光材料。

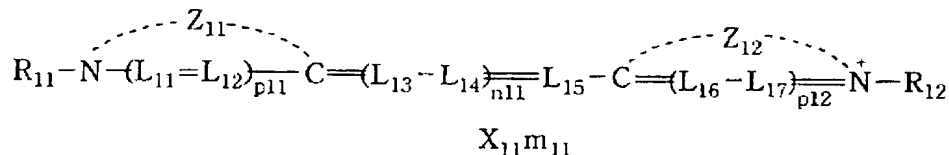
## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光吸収強度が 100 以上のハロゲン化銀粒子を含むことを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

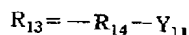
【請求項 2】 請求項 1 記載のハロゲン化銀写真乳剤を含有したハロゲン化銀写真乳剤層を少なくとも一層有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項 3】 分光吸収極大波長が 500 nm 以下であり、かつ光吸収強度が 60 以上 100 未満のハロゲン化銀粒子を含むことを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項 4】 請求項 3 記載のハロゲン化銀写真乳剤を \*10



## 【化 2】

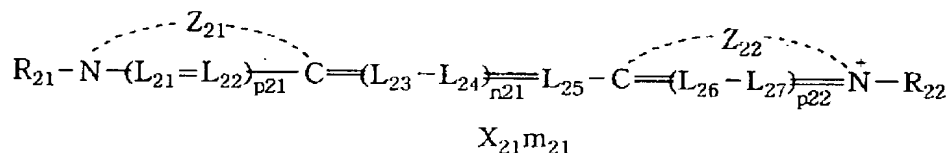


一般式 1 中  $R_{11}$  および  $R_{12}$  はアルキル基を表し、 $R_{11}$  および  $R_{12}$  の少なくとも一方は  $R_{13}$  で表されるアルキル基である。 $R_{13}$  において  $R_{14}$  は単に結合を表すか、または 2 価の連結基であり、 $Y_{11}$  はアリール基または複素芳香環基である。 $R_{11}$ 、 $R_{12}$  はいずれもアニオン性の置換基を持たない。 $Z_{11}$  及び  $Z_{12}$  は、同一でも異なっても※

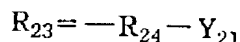
※よく、5 員または 6 員の含窒素複素環核形成原子群を表し、 $L_{11}$ 、 $L_{12}$ 、 $L_{13}$ 、 $L_{14}$ 、 $L_{15}$ 、 $L_{16}$ 、及び  $L_{17}$  はメチン基を表す。 $p_{11}$  及び  $p_{12}$  は 0 または 1 を表し、 $n_{11}$  は 0、1、2 または 3 を表す。 $X_{11}$  は電荷均衡対イオンを表し、 $m_{11}$  は分子の電荷を中和するのに必要な 0 以上 8 以下の数を表す。

## 一般式 2

## 【化 3】



## 【化 4】



一般式 2 中  $R_{21}$  および  $R_{22}$  はアルキル基を表し、 $R_{21}$  および  $R_{22}$  の少なくとも一方は  $R_{23}$  で表されるアルキル基である。 $R_{23}$  において  $R_{24}$  は単に結合を表すか、または 2 価の連結基であり、 $Y_{21}$  はアリール基または複素芳香環基である。 $R_{21}$  及び  $R_{22}$  はいずれもアニオン性の置換基を有する。 $Z_{21}$  及び  $Z_{22}$  は、同一でも異なってもよく、5 員または 6 員の含窒素複素環核形成原子群を表し、 $L_{21}$ 、 $L_{22}$ 、 $L_{23}$ 、 $L_{24}$ 、 $L_{25}$ 、 $L_{26}$ 、及び  $L_{27}$  はメチン基を表す。 $p_{21}$  及び  $p_{22}$  は 0 または 1 を表し、 $n_{21}$  は 0、1、2 または 3 を表す。 $X_{21}$  は電荷均衡対イオンを表し、 $m_{21}$  は分子の電荷を中和するのに必要な 0 以上 8 以下の数を表す。

【請求項 6】 請求項 5 記載のハロゲン化銀写真乳剤を含有したハロゲン化銀写真乳剤層を少なくとも一層有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項 7】 請求項 5 記載の一般式 1 で表される色素のうちの少なくとも一つ及び一般式 2 で表される色素のうちの少なくとも一つを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

\*含有したハロゲン化銀写真乳剤層を少なくとも一層有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項 5】 一般式 1 または一般式 2 で表される色素のうちの少なくとも一つを飽和被覆量の 80% 以上に相当する量を添加し、かつ増感色素の添加量の合計が飽和被覆量の 160% 以上に相当することを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

## 一般式 1

## 【化 1】

【請求項 8】 請求項 7 記載のハロゲン化銀写真乳剤を含有したハロゲン化銀写真乳剤層を少なくとも一層有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は分光増感されたハロゲン化銀写真乳剤およびその製造方法に関し、さらに該乳剤を用いたハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

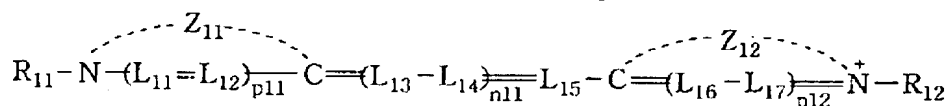
## 【0002】

【従来の技術】 ハロゲン化銀写真感光材料の感度は、粒子の光吸収率、分光増感効率を含めた潜像形成効率および最小潜像サイズで決定される。このうち粒子の光吸収率向上技術に関してこれまでに公知になっている幾つかの技術を以下に示した。米国特許 5,494,789 号などで開示された高アスペクト比平板粒子乳剤技術は、粒子表面積が増加するので一粒子あたりの色素吸着量を増すことができ、結果として光吸収率を向上させることができる技術である。しかしながら高アスペクト比化などによる粒子表面積の増加には限度があり、一粒子の光吸収率を向上させるには粒子の大サイズ化が必要となる。一粒子あたりの粒子表面積を増加させる方法として

はほかに、特開昭58-106532号、特開昭60-221320号に記載の粒子の一部分に穴をあける方法や、あるいは米国特許第4,643,966号に記載のラッフル粒子などがある。しかしこれらの方法では粒子の形態が不安定で実用上は極めて困難が伴う。また米国特許第5,302,499号は分光増感特性と粒子厚みを最適にした層構成を行うことにより、光吸収率が向上することを開示している。しかし粒子厚みを最適化することによる光吸収率向上も高々10%程度である。したがって、安定な粒子形態で粒子サイズを小さく保ったまま一粒子の光吸収率を飛躍的に向上させるには粒子の単位表面積あたりの光吸収率を向上させることが必要である。このためには増感色素の吸着密度を高めることが必要となるが、通常分光増感色素はほぼ最密充填で単分子層で吸着し、それ以上吸着することはない。

【0003】以下に増感色素を粒子表面に多層吸着させるために提案された方法を述べる。ピー・ビー・ギルマン・ジュニア（P.B. Gilman, Jr.）らは、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング（Photographic Science and Engineering）第20巻3号、第97頁（1976年）において、1層目にカチオン色素を吸着させ、さらに2層目にアニオン色素を静電力を用いて吸着させた。またジー・ビー・バード（G.B. Bird）らは米国特許3,622,316号において、複数の色素をハロゲン化銀に多層吸着させ、フェルスター（Forster）型励起エネルギー移動の寄与によって増感させた。しかしながらこれらの特許および文献の方法でもハロゲン化銀粒子の単位表面積あたりの光吸収率の点では不十分であり、さらなる技術開発を行う必要があった。

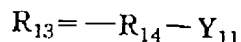
【0004】



$X_{11}m_{11}$

【0007】

【化6】



【0008】一般式1中 $R_{11}$ および $R_{12}$ はアルキル基を表し、 $R_{11}$ および $R_{12}$ の少なくとも一方は $R_{13}$ で表されるアルキル基である。 $R_{13}$ において $R_{14}$ は単に結合を表すか、または2価の連結基であり、 $Y_{11}$ はアリール基または複素芳香環基である。 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ はいずれもアニオン性の置換基を持たない。 $Z_{11}$ 及び $Z_{12}$ は、同一でも異

\*【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、粒子表面の単位面積当たりの光吸収率の高いハロゲン化銀乳の製造方法と、該乳剤を利用した高感度な写真感光材料を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記の

(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)により達成された。

(1) 光吸収強度が100以上のハロゲン化銀粒子を含むことを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。好ましくは前記ハロゲン化銀粒子は分光増感されたハロゲン化銀粒子である。

(2) 上記(1)に記載のハロゲン化銀写真乳剤を含有したハロゲン化銀写真乳剤層を少なくとも一層有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

(3) 分光吸収極大波長が500nm以下であり、かつ光吸収強度が60以上100未満のハロゲン化銀粒子を含むことを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。好ましくは前記ハロゲン化銀粒子は分光増感されたハロゲン化銀粒子である。

(4) 上記(3)に記載のハロゲン化銀写真乳剤を含有したハロゲン化銀写真乳剤層を少なくとも一層有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

(5) 一般式1または一般式2で表される色素のうちの少なくとも一つを飽和被覆量の80%以上に相当する量を添加し、かつ増感色素の添加量の合計が飽和被覆量の160%以上に相当することを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

一般式1

30 【0006】

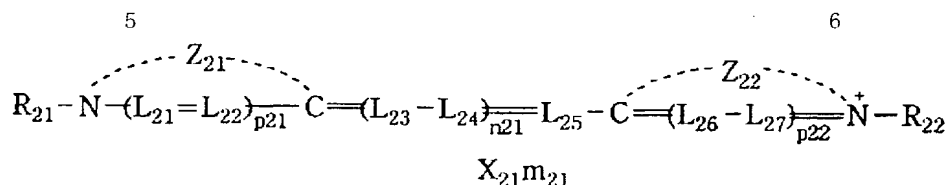
\* 【化5】

なっているとしてもよく、5員または6員の含窒素複素環核形成原子群を表し、 $L_{11}$ 、 $L_{12}$ 、 $L_{13}$ 、 $L_{14}$ 、 $L_{15}$ 、 $L_{16}$ 、及び $L_{17}$ はメチン基を表す。 $p_{11}$ 及び $p_{12}$ は0または1を表し、 $n_{11}$ は0、1、2または3を表す。 $X_{11}$ は電荷均衡対イオンを表し、 $m_{11}$ は分子の電荷を中和するのに必要な0以上8以下の数を表す。

一般式2

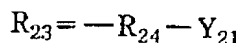
【0009】

【化7】



【0010】

【化8】



【0011】一般式2中 $\text{R}_{21}$ および $\text{R}_{22}$ はアルキル基を表し、 $\text{R}_{21}$ および $\text{R}_{22}$ の少なくとも一方は $\text{R}_{23}$ で表されるアルキル基である。 $\text{R}_{23}$ において $\text{R}_{24}$ は単に結合を表すか、または2価の連結基であり、 $\text{Y}_{21}$ はアリール基または複素芳香環基である。 $\text{R}_{21}$ 及び $\text{R}_{22}$ はいずれもアニオン性の置換基を有する。 $\text{Z}_{21}$ 及び $\text{Z}_{22}$ は、同一でも異なってもよく、5員または6員の含窒素複素環核形成原子群を表し、 $\text{L}_{21}$ 、 $\text{L}_{22}$ 、 $\text{L}_{23}$ 、 $\text{L}_{24}$ 、 $\text{L}_{25}$ 、 $\text{L}_{26}$ 、及び $\text{L}_{27}$ はメチン基を表す。 $\text{p}_{21}$ 及び $\text{p}_{22}$ は0または1を表し、 $\text{n}_{21}$ は0、1、2または3を表す。 $\text{X}_{21}$ は電荷均衡対イオンを表し、 $\text{m}_{21}$ は分子の電荷を中和するのに必要な0以上8以下の数を表す。

(6) 上記(5)に記載のハロゲン化銀写真乳剤を含有したハロゲン化銀写真乳剤層を少なくとも一層有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

(7) 上記(5)に記載の一般式1で表される色素のうちの少なくとも一つ及び一般式2で表される色素のうちの少なくとも一つを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

(8) 上記(7)に記載のハロゲン化銀写真乳剤を含有したハロゲン化銀写真乳剤層を少なくとも一層有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【0012】上記の方法で色素をハロゲン化銀粒子表面上に多層吸着させることができ、ハロゲン化銀粒子表面の単位面積当たりの増感色素による光吸収強度を100以上、ただし分光吸収極大波長が500nm以下の粒子の場合には光吸収強度を60以上にすることができた。前記(1)および(3)における「光吸収強度」とは、ハロゲン化銀の吸収を除いた、単位表面積当たりの増感色素による光吸収強度をいい、ここで単位表面積あたりの増感色素による光吸収強度とは、粒子の単位表面積に入射する光量を $I_0$ 、該表面で増感色素に吸収された光量を $I$ としたときの光学濃度 $\text{Log} (I_0 / (I_0 - I))$ を波数( $\text{cm}^{-1}$ )に対して積分した値と定義し、積分範囲は5000 $\text{cm}^{-1}$ から35000 $\text{cm}^{-1}$ までである。光吸収強度が100以上、または分光吸収極大波長が500nm以下の粒子の場合には光吸収強度が60以上のハロゲン化銀粒子を含むハロゲン化銀写真乳剤では光吸収強度が100以上、または分光吸収極大波長が500nm以下の粒子の場合には光吸収強度が60以上のハロゲン化銀粒子を全ハロゲン化銀粒子の1/2以上

含むことが好ましい。また、光吸収強度は100以上10000以下が好ましい。ただし、分光吸収極大波長が500nm以下の粒子の場合には光吸収強度は80以上10000以下、さらに好ましくは100以上10000以下が好ましい。また分光吸収極大波長が500nm以下の粒子に関しては、分光吸収極大波長は350nm以上であることが好ましい。写真感光材料の種類によっては、より狭い波数範囲で強い吸収を持つことが必要であるため、光吸収強度の90%以上が $x \text{ cm}^{-1}$ から $x + 5000 \text{ cm}^{-1}$  (ただし $x$ は前記範囲の光吸収強度が最大になる値、 $5000 \text{ cm}^{-1} < x < 30000 \text{ cm}^{-1}$ )の積分区間に集中するように色素種を選択することがより好ましい。本発明での飽和被覆量とは増感色素の分子占有面積を80Å<sup>2</sup>としたときに乳剤粒子表面を完全に被覆する増感色素量である。

【0013】上記(6)の方法において、好ましくは増感色素の総添加量は飽和被覆量の160%以上であり、より好ましくは一般式1および一般式2で表される色素の添加量の合計が飽和被覆量の160%以上であり、特に好ましくは一般式1で表される色素と一般式2で表される色素の添加量がいずれも飽和被覆量の80%以上である。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。一般式1中、 $\text{Z}_{11}$ 及び $\text{Z}_{12}$ が表す好ましい含窒素複素環核としては、チアゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ジヒドロナフトチアゾール、セレナゾール、ベンゾセレナゾール、ナフトセレナゾール、ジヒドロナフトセレナゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、ピリジン、キノリン、イミダゾ [4, 5-b] キノキサリンまたは3,3-ジアルキルインドレニン等の含窒素複素環核が挙げられる。より好ましい含窒素複素環核としては、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ジヒドロナフトチアゾール、ベンゾセレナゾール、ナフトセレナゾール、ジヒドロナフトセレナゾール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール等の含窒素複素環核を表す場合である。前記の $\text{Z}_{11}$ 及び $\text{Z}_{12}$ が表す含窒素複素環核は置換基を一個以上有していてもよい。置換基としては特に制限はないが、 $\text{Z}_{11}$ 及び $\text{Z}_{12}$ が表す含窒素複素環核がベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール以外を表す場合の好ましい置換基の例としては、低級アルキル基 (分岐していても更に置換基 {例えば、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アリール基、アリールオキシ基、アリー

ルチオ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルコキシカルボニル基等}を有していてもよい。より好ましくは総炭素数8以下のアルキル基。例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、クロロエチル基、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル基、ヒドロキシ基、ベンジル基、メトキシエチル基、エチルチオエチル基、エトキシカルボニルエチル基等が、挙げられる。)、低級アルコキシ基(更に置換基を有していてもよい。置換基の例としては前記アルキル基の置換基の例として挙げたものと同じ置換基等が挙げられる。より好ましくは総炭素数8以下のアルコキシ基で、例えばメトキシ基、エトキシ基、ペンチルオキシ基、エトキシメトキシ基、メチルチオエトキシ基、フェノキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、クロロプロポキシ基等が挙げられる。)、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アリール基(例えば、フェニル基、トリル基、アニシル基、クロロフェニル基等)、複素環基(例えばチエニル基、フリル基、ピリジル基等)、アリールオキシ基(例えば、トリルオキシ基、アニシルオキシ基、フェノキシ基、クロロフェノキシ基)、アリールチオ基(例えば、トリルチオ基、クロロフェニルチオ基、フェニルチオ基)、低級アルキルチオ基(更に置換されていてもよく置換基の例としては、前記低級アルキル基の置換基の例として挙げたもの等が挙げられる。より好ましくは総炭素数8以下のアルキルチオ基で、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、ヒドロキシエチルチオ基、クロロエチルチオ基、ベンジルチオ基等)、アシルアミノ基(より好ましくは総炭素数8以下のアシルアミノ基、例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、メタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基等)、カルボキシ基、低級アルコキシカルボニル基(より好ましくは総炭素数6以下のアルコキシカルボニル基、例えばエトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等)、パーフルオロアルキル基(より好ましくは総炭素数5以下のパーフルオロアルキル基、例えばトリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基等)及びアシル基(より好ましくは総炭素数8以下のアシル基、例えばアセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基、ベンゼンスルホニル基等)が挙げられる。また、 $Z_{11}$ 及び $Z_{12}$ が表す含窒素複素環核がベンズイミダゾール、ナフトイミダゾールを表す場合の好ましい置換基の例としては、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基、低級アルコキシカルボニル基(より好ましくは総炭素数6以下のアルコキシカルボニル基、例えばエトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等)、パーフルオロアルキル基(より好ましくは総炭素数5以下のパーフルオロアルキル基、例えばトリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基等)及びアシル基(より好ましくは総炭素数8以下のアシル基、例えばアセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基、ベンゼンスルホニル基等)が挙げられる。

【0015】 $Z_{11}$ 及び $Z_{12}$ が表す含窒素複素環核の具体

例としては、例えば、ベンゾチアゾール、5-メチルベンゾチアゾール、6-メチルベンゾチアゾール、5-エチルベンゾチアゾール、5, 6-ジメチルベンゾチアゾール、5-メトキシベンゾチアゾール、6-メトキシベンゾチアゾール、5-ブトキシベンゾチアゾール、5, 6-ジメトキシベンゾチアゾール、5-メトキシ-6-メチルベンゾチアゾール、5-クロロベンゾチアゾール、5-クロロ-6-メチルベンゾチアゾール、5-フェニルベンゾチアゾール、5-アセチルアミノベンゾチアゾール、6-プロピオニルアミノベンゾチアゾール、5-ヒドロキシベンゾチアゾール、5-ヒドロキシ-6-メチルベンゾチアゾール、5-エトキシカルボニルベンゾチアゾール、5-カルボキシベンゾチアゾール、ナフト[1,2-d]チアゾール、ナフト[2,1-d]チアゾール、5-メチルナフト[1,2-d]チアゾール、8-メトキシナフト[1,2-d]チアゾール、8, 9-ジヒドロナフトチアゾール、3, 3-ジエチルインドレニン、3, 3-ジプロピルインドレニン、3, 3-ジメチルインドレニン、3, 3, 5-トリメチルインドレニン、ベンゾセレナゾール、5-メチルベンゾセレナゾール、6-メチルベンゾセレナゾール、5-メトキシベンゾセレナゾール、6-メトキシベンゾセレナゾール、5-クロロベンゾセレナゾール、5, 6-ジメチルベンゾセレナゾール、5-ヒドロキシベンゾセレナゾール、5-ヒドロキシ-6-メチルベンゾセレナゾール、5, 6-ジメトキシベンゾセレナゾール、5-エトキシカルボニルベンゾセレナゾール、ナフト[1,2-d]セレナゾール、ナフト[2,1-d]セレナゾール、ベンゾオキサゾール、5-ヒドロキシベンゾオキサゾール、5-メトキシベンゾオキサゾール、5-フェニルベンゾオキサゾール、5-フェネチルベンゾオキサゾール、5-フェノキシベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、5-クロロ-6-メチルベンゾオキサゾール、5-フェニルチオベンゾオキサゾール、6-エトキシ-5-ヒドロキシベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾール、ナフト[1,2-d]オキサゾール、ナフト[2,1-d]オキサゾール、ナフト[2,1-d]オキサゾール、1-エチル-5-シアノベンズイミダゾール、1-エチル-5-クロロベンズイミダゾール、1-エチル-5, 6-ジクロロベンズイミダゾール、1-エチル-6-クロロ-5-シアノベンズイミダゾール、1-エチル-6-クロロ-5-トリフルオロメチルベンズイミダゾール、1-エチル-6-フルオロ-5-シアノベンズイミダゾール、1-プロピル-5-ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、1-ベンジル-5-メチルスルホニルベンズイミダゾール、1-アリル-5-クロロ-6-アセチルベンズイミダゾール、1-エチルナフト[1,2-d]イミダゾール、1-エチルナフト[2,1-d]イミダゾール、1-エチル-6-クロロナフト[2,1-d]イミダゾール、2-キノリン、4-キノリン、8-フルオロ-4-キノリン、6-メチル-2-キノリン、6-ヒドロキシ-2-キノリン、6-メトキシ-2-キノリン等が挙げられる。

【0016】一般式 1 中の  $R_{11}$  及び  $R_{12}$  はそれぞれ主鎖中に酸素原子、窒素原子あるいは硫黄原子を含んでもよく、二重結合あるいは三重結合を含んでも良い置換あるいは無置換アルキル基を表わす。好ましい置換基としては前述の  $Z_{11}$  及び  $Z_{12}$  の置換基として挙げた置換基を挙げることができるが、アニオン性の置換基は持たない。本発明で言うアニオン性の置換基とは、負電荷を有した置換基であり、中性あるいは弱アルカリ性条件下で解離しやすい原子団、特に水素原子を有する置換基である。例えば、スルホ基 ( $-SO_3-$ )、硫酸基 ( $-OSO_3-$ )、カルボキシ基 ( $-CO_2-$ )、リン酸基 ( $-PO_3-$ )、アルキルスルフォニルカルバモイルアルキル基 (例えばメタンスルフォニルカルバモイルメチル基)、アシルカルバモイルアルキル基 (例えば、アセチルカルバモイルメチル基)、アシルスルファモイルアルキル基 (例えば、アセチルスルファモイルメチル基)、アルキルスルフォニルスルファモイルアルキル基 (例えばメタンスルフォニルスルファモイルメチル基) が挙げられる。 $R_{11}$  及び  $R_{12}$  の具体例としては例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、オクタデシル基、ベンジル基、2-フェニルエチル基、アリル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-メトキシエチル基、2-フェノキシエチル基、2-(1-ナフトキシ)エチル基、エトキシカルボニルメチル基、2-ベンジルオキシカルボニルエチル基、2-フェノキシカルボニルプロピル基、2-アセチルエチル基、2-(ピロリジン-2-オン-1-イル)エチル基、テトラヒドロフルフリル基などが挙げられる。

【0017】 $R_{11}$  及び  $R_{12}$  は、両方とも  $R_{13}$  で表されることがより好ましい。 $R_{13}$  において、 $R_{14}$  が表す 2 価の連結基は総炭素数 10 以下のアルキレン基がより好ましく、主鎖中に酸素原子、窒素原子あるいは硫黄原子を含んでもよく、二重結合あるいは三重結合を含んでも良い。また分岐していても、さらに置換基を有していても良いが、アニオン性の置換基 (上記のアニオン性置換基の例として挙げたものを挙げることができる。例えばスルホ基、カルボキシ基) は持たない。アルキレン基の好ましい置換基としては  $Z_{11}$  及び  $Z_{12}$  の好ましい置換基として挙げた置換基を挙げることができる。例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 6 以下のアルコキシ基、炭素数 8 以下の置換されていてもよいアリール基 (例えば、フェニル基、トリル基等)、複素環基 (例えば、フリル基、チエニル基等)、炭素数 8 以下の置換されていてもよいアリールオキシ基 (例えば、クロロフェノキシ基、フェノキシ基、ヒドロキシフェノキシ基)、炭素数 8 以下のアシル基 (例えば、ベンゼンスルホニル基、メタンスルホニル基、アセチル基、プロピオニル基等)、炭素数 6 以下のアルコキシカルボニル基 (例えば、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基

等)、シアノ基、炭素数 6 以下のアルキルチオ基 (例えば、メチルチオ基、エチルチオ基等)、炭素数 8 以下の置換されていてもよいアリールチオ基 (例えば、フェニルチオ基、トリルチオ基等)、炭素数 8 以下の置換されていてもよいカルバモイル基 (例えば、カルバモイル基、N-エチルカルバモイル基等)、アミノ基、アンモニウム基、炭素数 8 以下のアシルアミノ基 (例えば、アセチルアミノ基、メタンスルホニルアミノ基等) 等が挙げられる。置換基は、一個以上有していてもよい。 $R_{14}$  が表す基の具体例としては、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、アリレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、メトキシエチレン基、エトキシエチレン基、エチレンオキシ基、エチレンチオ基、フェネチレン基、2-トリフルオロメチルエチレン基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロエチレン基、カルバモイルエチレン基、ヒドロキシエチレン基、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチレン基等が挙げられる。好ましくはメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、3-メチルーテトラメチレン基、エチレンオキシ基である。

【0018】 $Y_{11}$  は好ましくは縮合五環以下のアリール基、または複素芳香環基であり、さらに置換基を有していても良いが、アニオン性の置換基 (上記のアニオン性置換基の例として挙げたものを挙げることができる。例えばスルホ基、カルボキシ基) は有さない。好ましいアリール基はフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等であり、好ましい複素芳香環基はピリジニウム基、キノリン基、イミダゾール基、ベンズイミダゾール基等である。アリール基および複素芳香環基の好ましい置換基としては前述の  $Z_{11}$  及び  $Z_{12}$  の置換基として挙げた置換基を挙げることができ、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数 6 以下の低級アルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 6 以下のアルコキシ基、炭素数 8 以下の置換されていてもよいアリール基、複素環基 (例えば、フリル基、チエニル基等)、炭素数 8 以下の置換されていてもよいアリールオキシ基 (例えば、クロロフェノキシ基、フェノキシ基、ヒドロキシフェノキシ基)、炭素数 8 以下のアシル基 (例えば、ベンゼンスルホニル基、メタンスルホニル基、アセチル基、プロピオニル基等)、炭素数 6 以下のアルコキシカルボニル基 (例えば、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等)、シアノ基、炭素数 6 以下のアルキルチオ基 (例えば、メチルチオ基、エチルチオ基等)、炭素数 8 以下の置換されていてもよいアリールチオ基 (例えば、フェニルチオ基、トリルチオ基等)、炭素数 8 以下の置換されていてもよいカルバモイル基 (例えば、カルバモイル基、N-エチルカルバモイル基等)、アミノ基、アンモニウム基、炭素数 8 以下のアシルアミノ基 (例えば、アセチルアミノ基、メタンスルホニルアミノ基等) 等が挙げられる。置換基は、一個以上有していてもよ

い。一般式 1 中の  $L_{11}$ 、 $L_{12}$ 、 $L_{13}$ 、 $L_{14}$ 、 $L_{15}$ 、 $L_{16}$ 、及び  $L_{17}$  はそれぞれ独立にメチン基を表す。 $L_{11}$  ~  $L_{16}$  で表されるメチン基は置換基を有していてもよく、置換基としては例えば置換もしくは無置換の炭素数 1 から 15、好ましくは炭素数 1 から 10、さらに好ましくは炭素数 1 から 5 のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、2-カルボキシエチル基）、置換もしくは無置換の炭素数 6 から 20、好ましくは炭素数 6 から 15、さらに好ましくは炭素数 6 から 10 のアリール基（例えばフェニル基、*o*-カルボキシフェニル基）、置換もしくは無置換の炭素数 3 から 20、好ましくは炭素数 4 から 15、さらに好ましくは炭素数 6 から 10 の複素環基（例えば N、N-ジエチルバルビツール酸基）、ハロゲン原子（例えば塩素、酸素、フッ素、ヨウ素）、炭素数 1 から 15、好ましくは炭素数 1 から 10、さらに好ましくは炭素数 1 から 5 のアルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基）、炭素数 1 から 15、好ましくは炭素数 1 から 10、さらに好ましくは炭素数 1 から 5 のアルキルチオ基（例えばメチルチオ基、エチルチオ基）、炭素数 6 から 20、好ましくは炭素数 6 から 15、さらに好ましくは炭素数 6 から 10 のアリールオキシ基（例えばフェノキシ基）、炭素数 6 から 20、好ましくは炭素数 6 から 15、さらに好ましくは炭素数 6 から 10 のアリールチオ基（例えばフェニルチオ基）、炭素数 0 から 15、好ましくは炭素数 2 から 10、さらに好ましくは炭素数 4 から 10 のアミノ基（例えば、N、N-ジフェニルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基、N-メチルピペラジノ基）などが挙げられる。

また他のメチン基と環を形成してもよく、あるいは助色団環を形成することもできる。

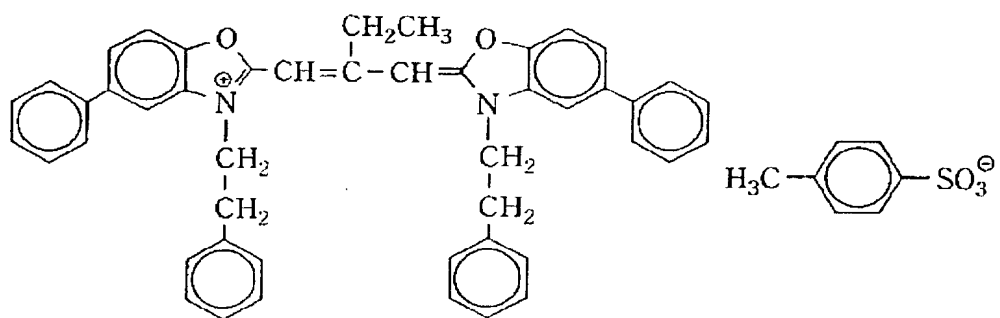
【0019】 $X_{11}$  は色素のイオン電荷を中性にするために必要な電荷均衡イオンを表す。典型的な陽イオンとしては水素イオン ( $H^+$ )、アルカリ金属イオン（例えばナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン）、アルカリ土類金属イオン（例えばカルシウムイオン）などの無機陽イオン、アンモニウムイオン（例えばアンモニウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、エチルピリジニウムイオン）などの有機イオンが挙げられる。陰イオンは無機陰イオンあるいは有機陰イオンのいずれであってもよく、ハロゲン陰イオン（例えばフッ素イオン、塩素イオン、ヨウ素イオン）、置換アリールスルホン酸イオン（例えば *p*-トルエンスルホン酸イオン、*p*-クロロベンゼンスルホン酸イオン）、アリールジスルホン酸イオン（例えば 1,3-ベンゼンジスルホン酸イオン、1,5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2,6-ナフタレンジスルホン酸イオン）、アルキル硫酸イオン（例えばメチル硫酸イオン）、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンが挙げられる。好ましくは陰イオンである。さらに、イオン性ポリマーまたは色素と逆電荷を有する他の色素を用いても良い。以下に具体的な色素の例示す。

【0020】

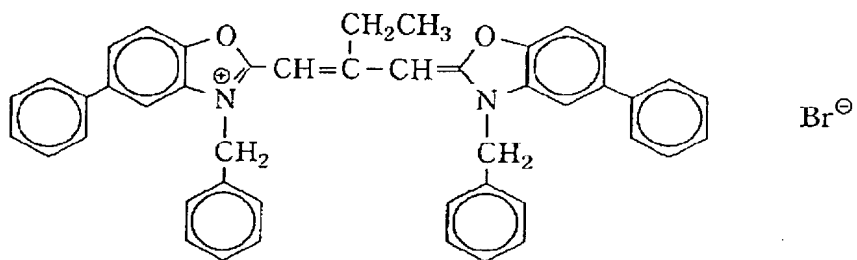
【化 9】



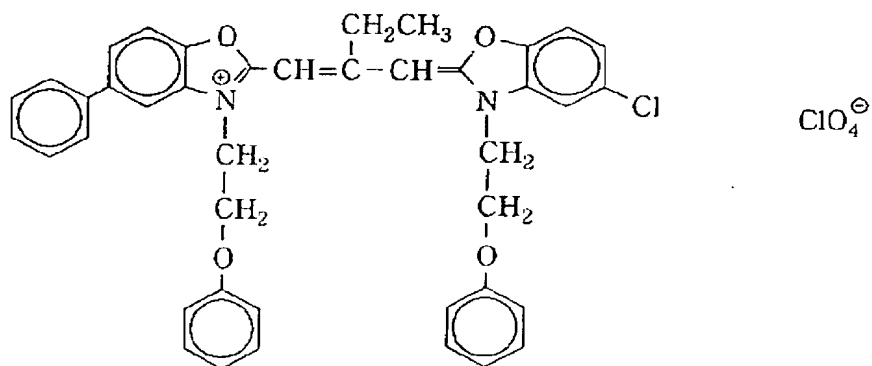
13  
S - 1



S - 2

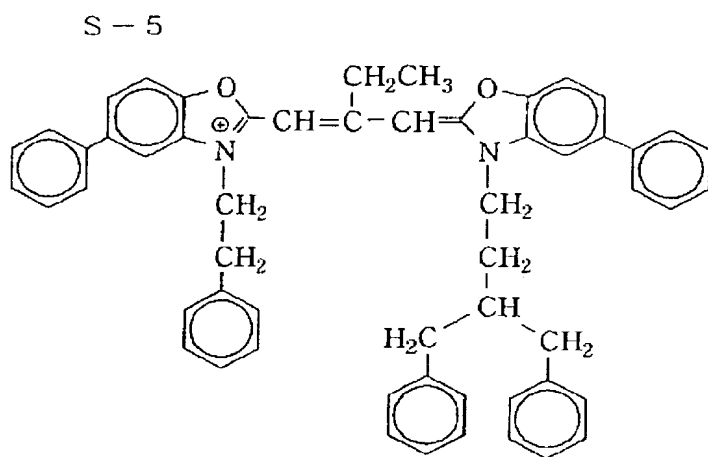
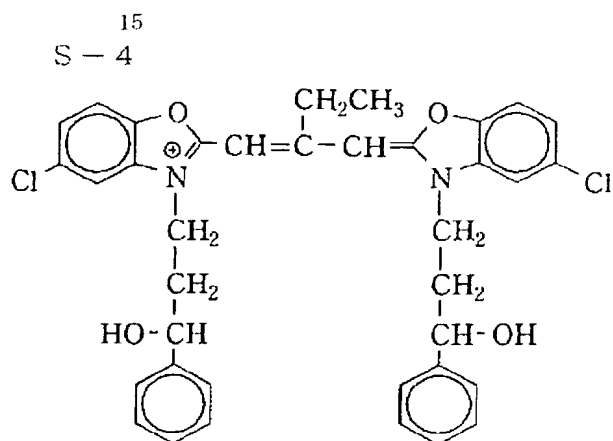


S - 3

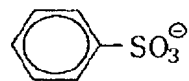
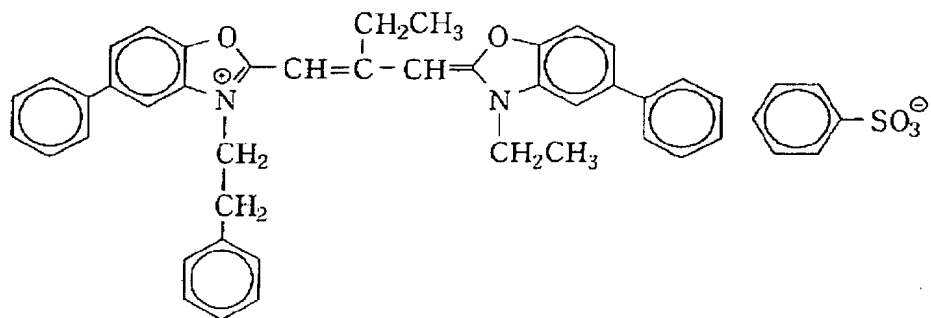


【0021】

【化10】



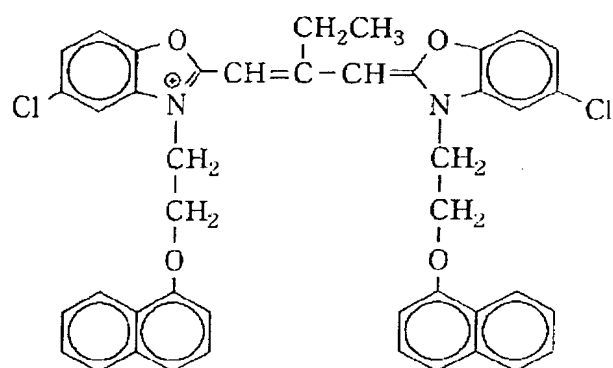
S-6



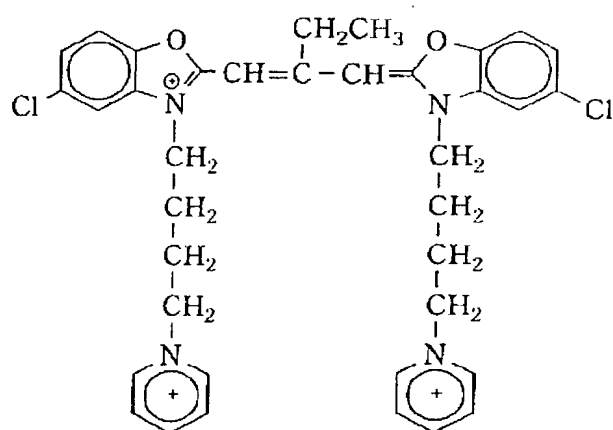
【0022】

【化11】

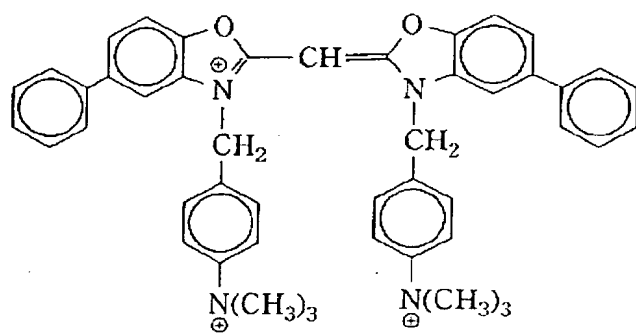
17  
S - 7



 $\text{Br}^{\ominus}$ 

S - 8

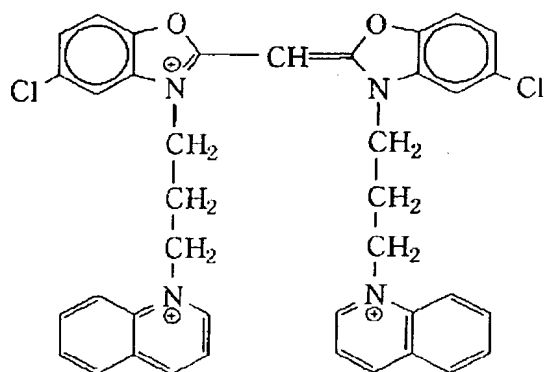

 $\text{ClO}_4^{\ominus}$ 

S - 9



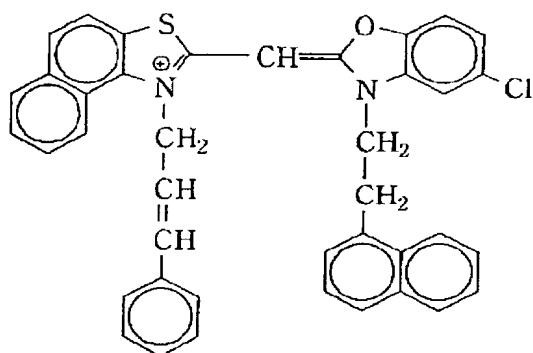
3   $\text{SO}_3^{\ominus}$

19  
S-10



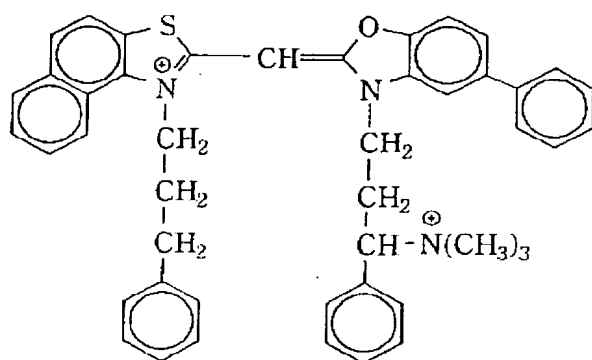
3 Br<sup>⊖</sup>

S-11



ClO<sub>4</sub><sup>⊖</sup>

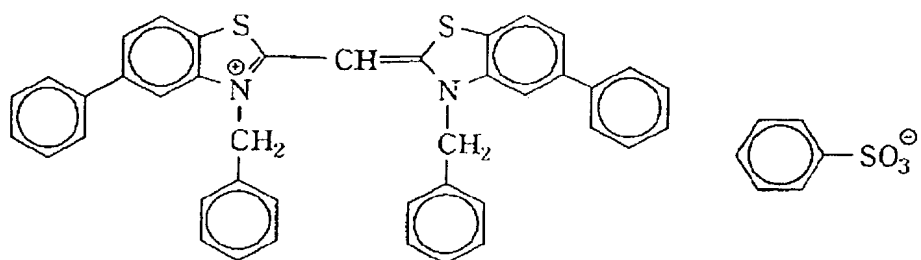
S-12



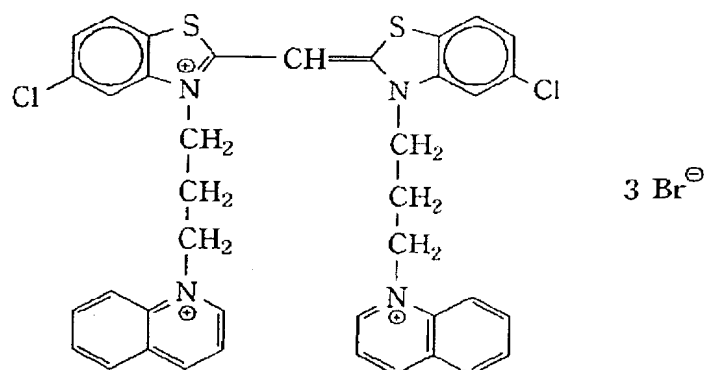
2 H<sub>3</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub><sup>⊖</sup>

21  
S-13

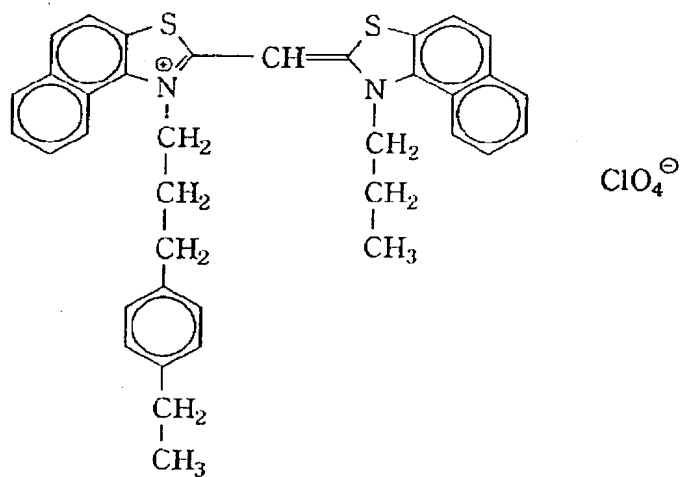
22

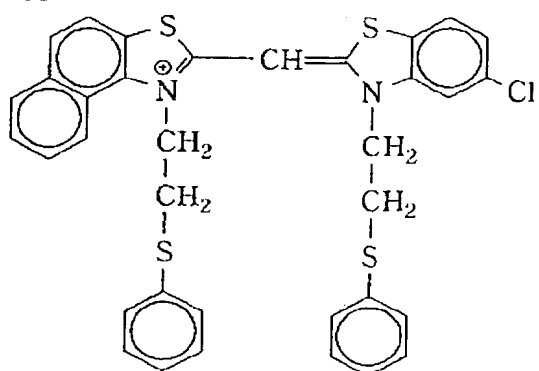


S-14

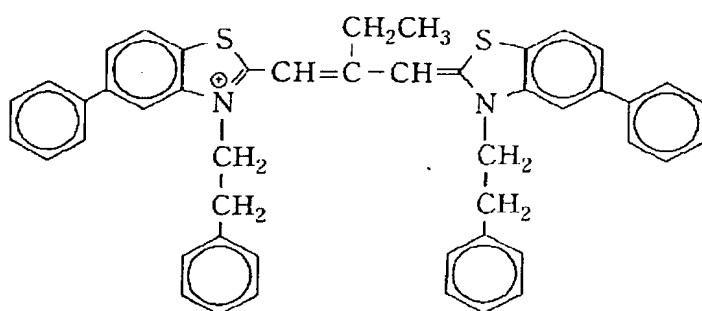


S-15

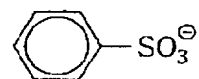
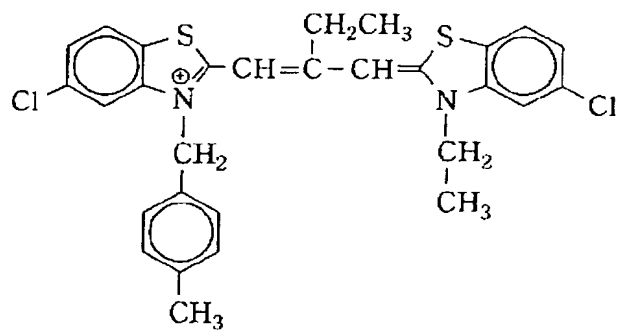


23  
S-16

S-17

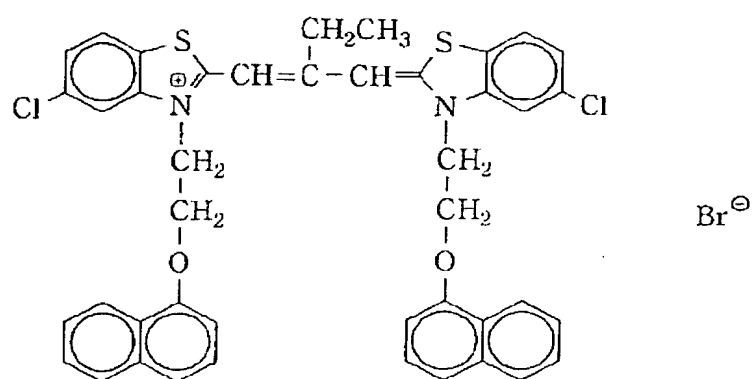


S-18

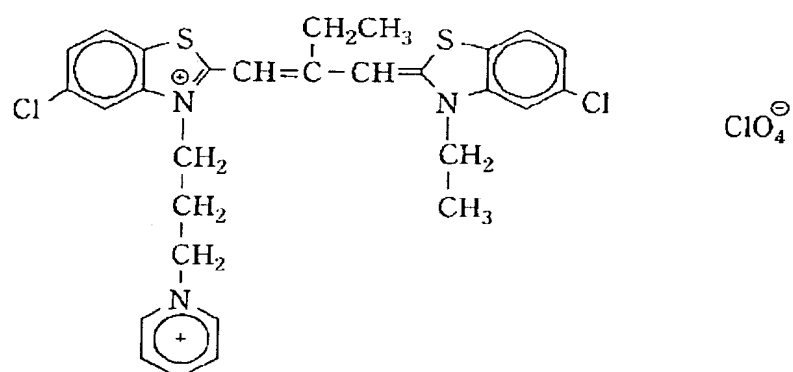


25  
S-19

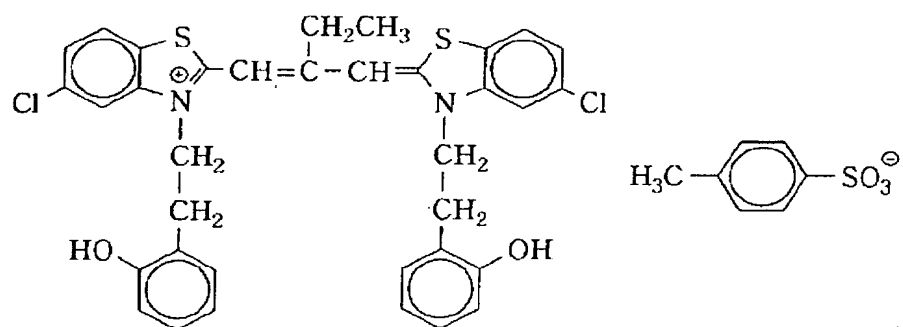
26



S-20



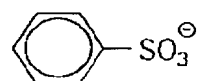
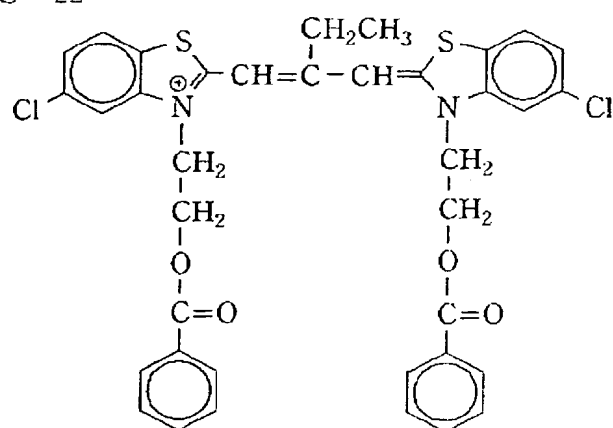
S-21



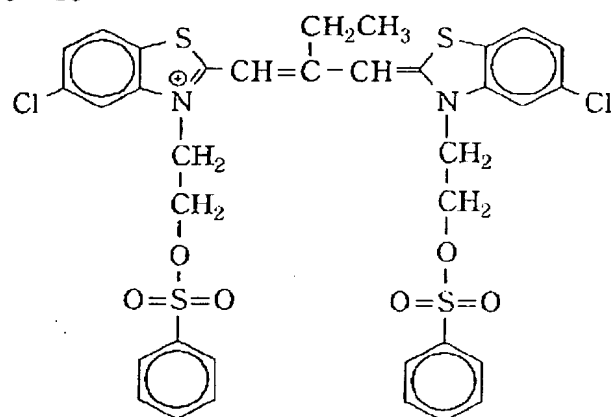
【0027】

【化16】

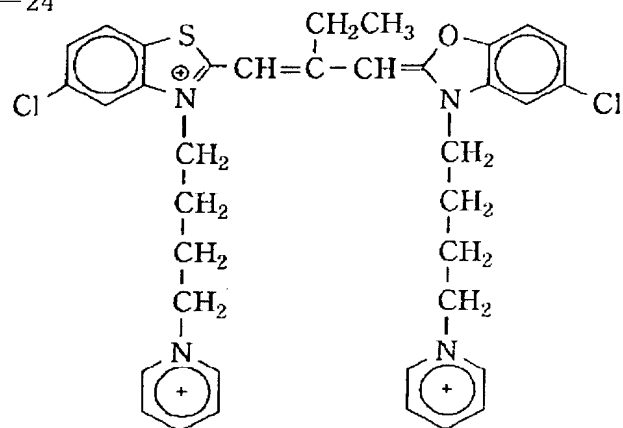
27  
S-22



S-23



S-24

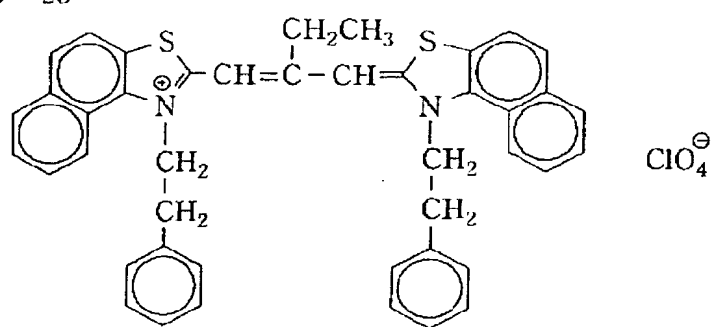


【0028】

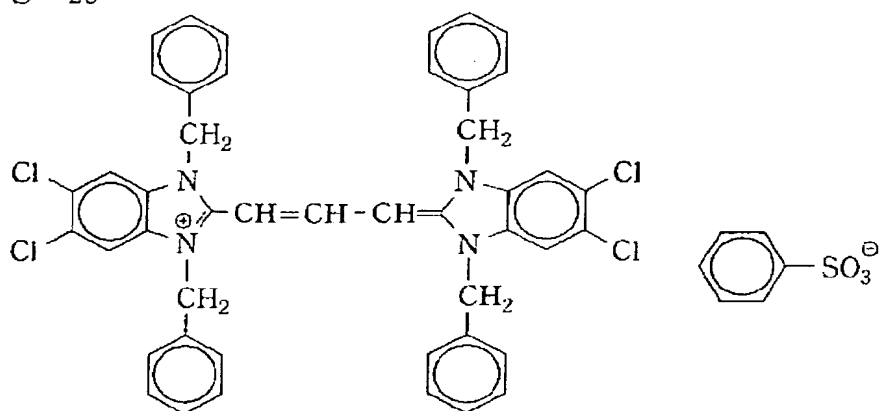
【化17】



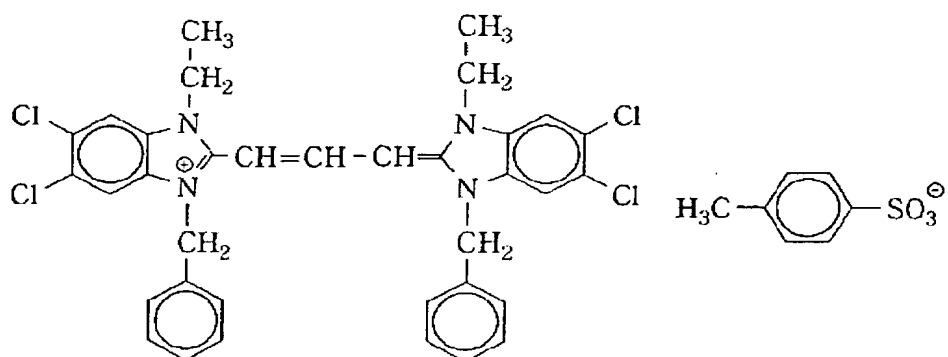
29  
S-25

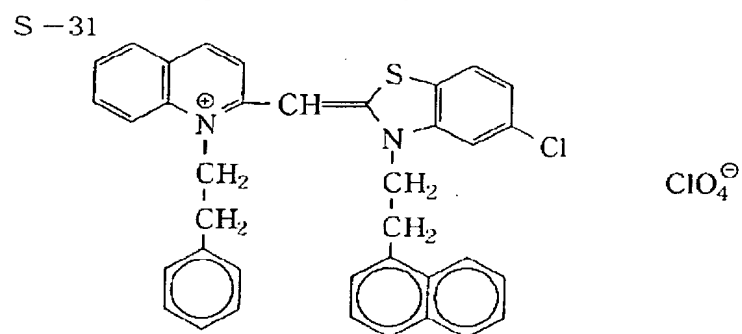
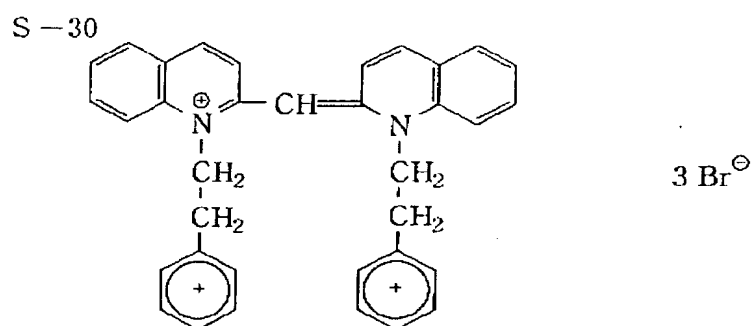
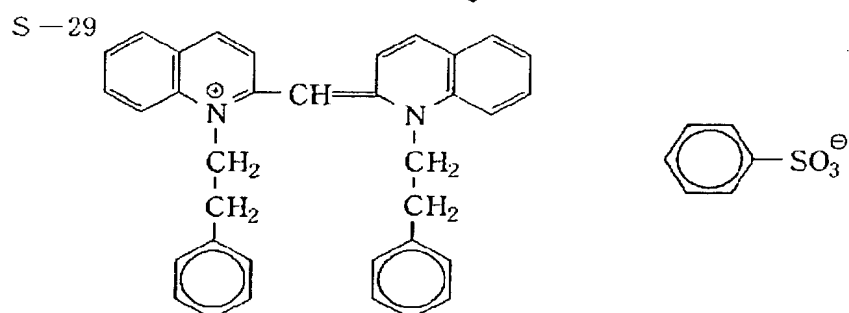
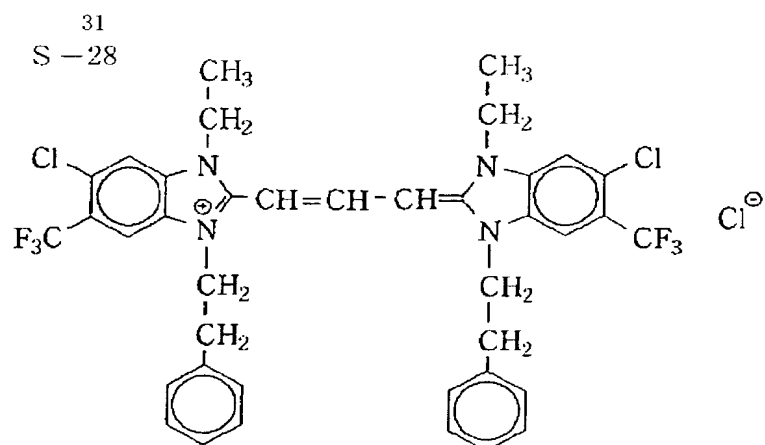


S-26

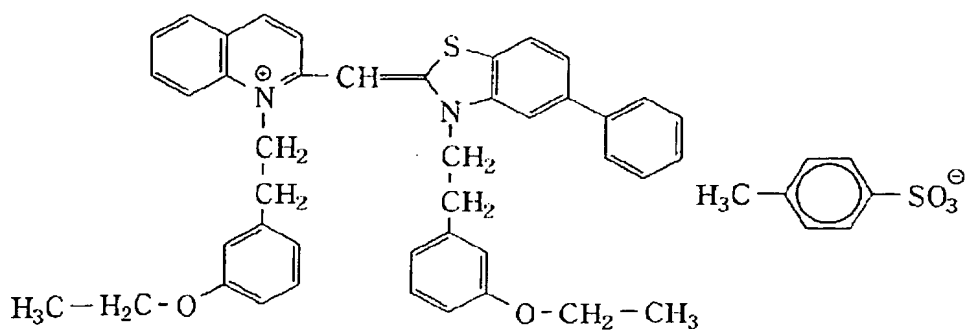


S-27

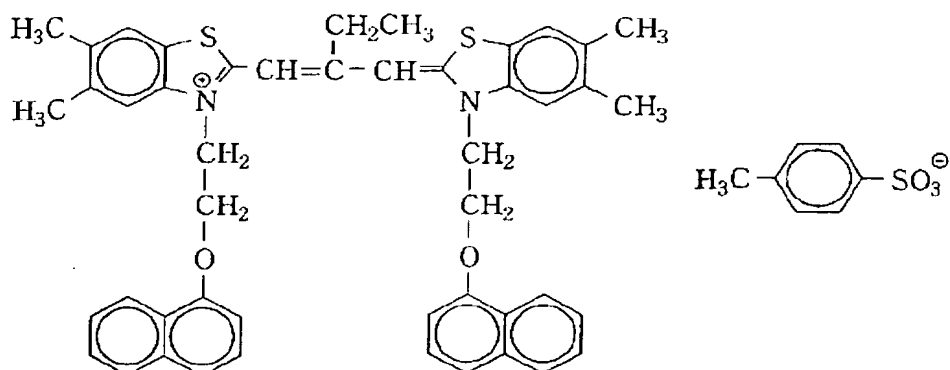




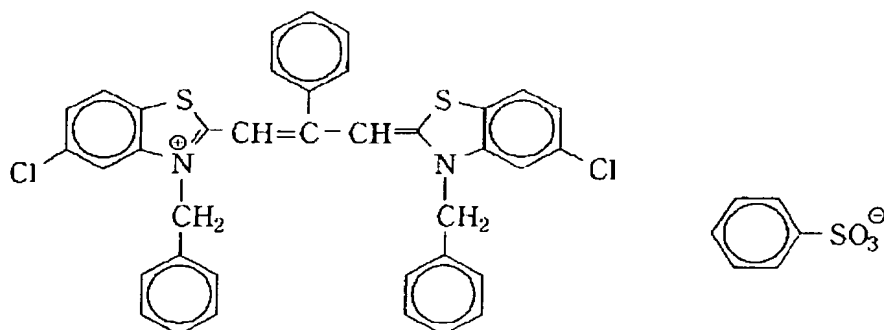
S-32



S-33



S-34



【0031】一般式2中 $Z_{21}$ 及び $Z_{22}$ は、同一でも異な  
っていてもよく、5員または6員の含窒素複素環核形成  
原子群を表し、好ましい含窒素複素環としては $Z_{11}$ 及び  
 $Z_{12}$ の形成する好ましい含窒素複素環として挙げた含窒  
素複素環を挙げることができる。また $Z_{21}$ 及び $Z_{22}$ が表  
す含窒素複素環核は置換基を一個以上有していてもよ  
く、好ましい置換基の例としては、前述の $Z_{11}$ および $Z_{12}$   
が有していてもよい、好ましい置換基として挙げた置  
換基が挙げられる。 $Z_{21}$ 及び $Z_{22}$ が表す含窒素複素環核  
の具体例としては、前記の $Z_{11}$ および $Z_{12}$ が表す含窒素  
複素環核の具体例として挙げたものを挙げることができ  
る。

【0032】 $R_{21}$ および $R_{22}$ はアルキル基を表す。ただ  
し $R_{21}$ 及び $R_{22}$ はいずれも少なくとも1つのアニオン性

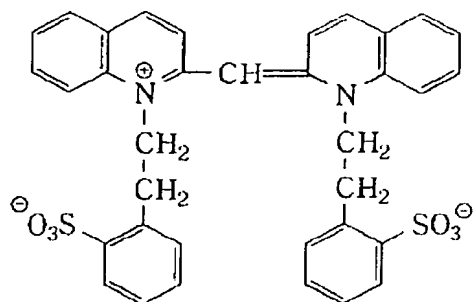
の置換基（上記のアニオン性置換基の例として挙げたも  
のを挙げることができる。例えばスルホ基、カルボキシ  
基）を有することが必須である。好ましいアルキル基と  
しては一般式1中の $R_{11}$ 及び $R_{12}$ の好ましいアルキル基  
と同じアルキル基を挙げることができる。 $R_{21}$ および $R_{22}$   
の少なくとも一方は $R_{23}$ で表され、さらに $R_{21}$ および  
 $R_{22}$ のいずれも $R_{23}$ で表されることがより好ましい。 $R_{23}$   
において $R_{24}$ は単に結合を表すか、または2価の連結  
基であり、好ましい連結基としてはアニオン性の置換基  
（上記のアニオン性置換基の例として挙げたものを挙げ  
ることができる。例えばスルホ基、カルボキシ基）を有  
していてもよいこと以外は $R_{14}$ の好ましい連結基として  
挙げた連結基と同じ連結基を挙げることができる。 $Y_{21}$   
はアリール基、または複素芳香環基であり、好ましいア

リール基、複素環基としてはアニオン性の置換基（上記のアニオン性置換基の例として挙げたものを挙げる事ができる。例えばスルホ基、カルボキシ基）を有していてもよいこと以外は $Y_{11}$ の好ましいアリール基、複素環基として挙げたアリール基、複素環基を挙げる事ができる。 $R_{23}$ においてはアニオン性の置換基の置換位置は $R_{24}$ でも $Y_{21}$ でもよく、あるいは両方に置換されているもよい。また $R_{24}$ あるいは $Y_{21}$ のどちらか一方に複数のアニオン性置換基を有していても良い。 $L_{21}$ 、 $L_{22}$ 、 $L_{23}$ 、 $L_{24}$ 、 $L_{25}$ 、 $L_{26}$ 、及び $L_{27}$ はそれぞれ独立にメチン基を表す。 $L_{21} \sim L_{26}$ は置換基を有していてもよく、

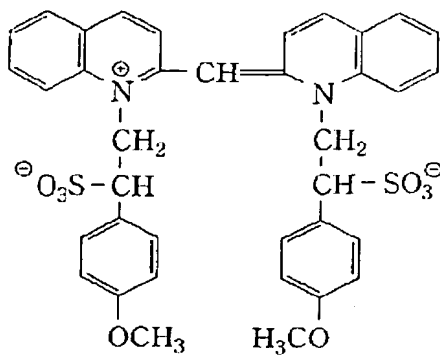
好ましい置換基としては前述の $L_{11} \sim L_{16}$ の好ましい置換基として挙げた置換基を挙げる事ができる。また他のメチン基と環を形成してもよく、あるいは助色団環を形成することもできる。 $X_{21}$ は色素のイオン電荷を中性にするために必要な電荷均衡イオンを表す。電荷均衡イオンとしては $X_{11}$ の例として挙げたものを用いることができるが、好ましくは陽イオンである。 $m_{21}$ は分子の電荷を中和するのに必要な0以上8以下の数を表す。以下に具体的な色素の例を示す。

10 【0033】

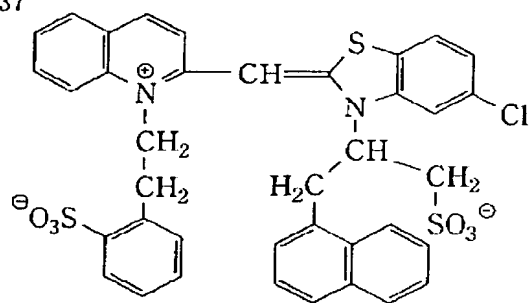
【化20】

37  
S-35 $\text{Na}^{\oplus}$ 

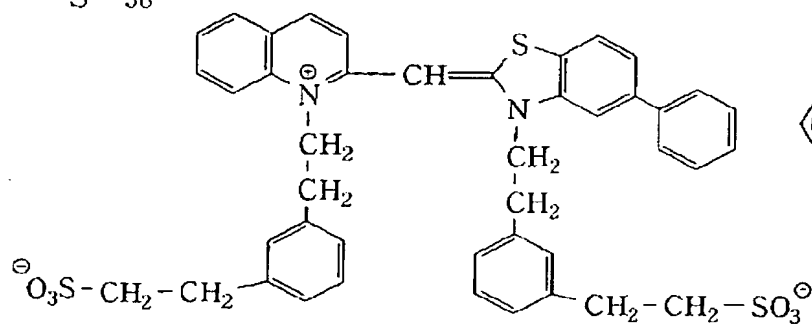
S-36

 $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3^{\oplus}$ 

S-37

 $\text{N}^{\oplus}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ 

S-38

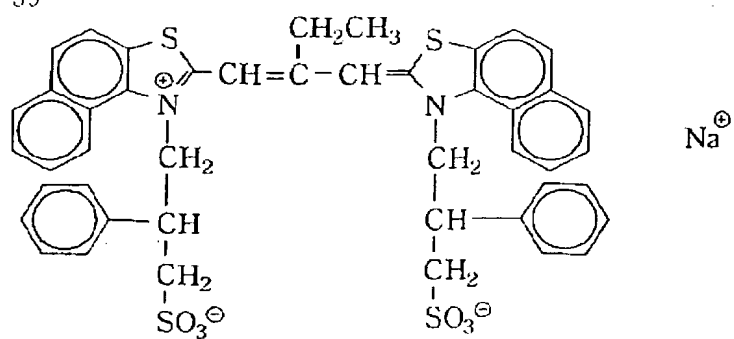
 $\text{NH}^{\oplus}$ 

【0034】

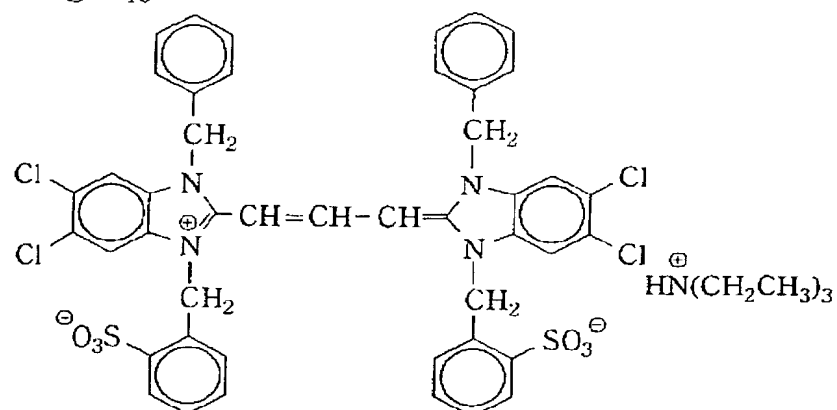
【化21】

39  
S-39

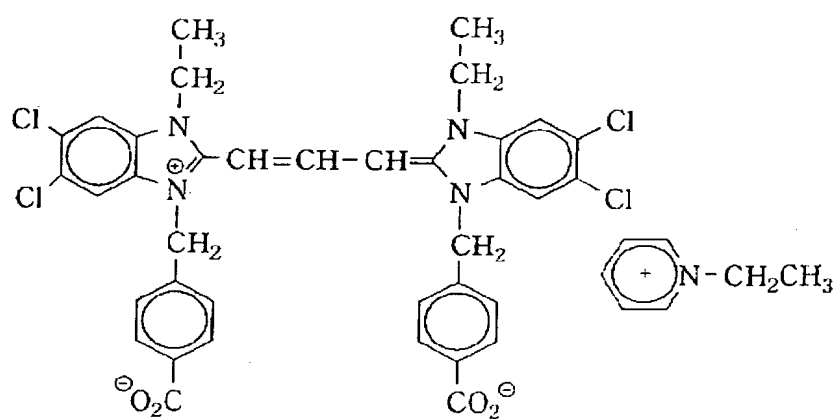
40



S-40



S-41

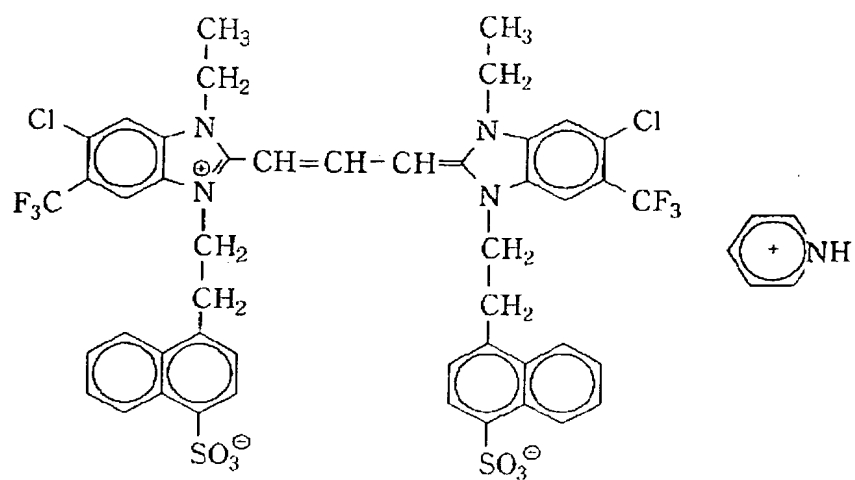


【0035】

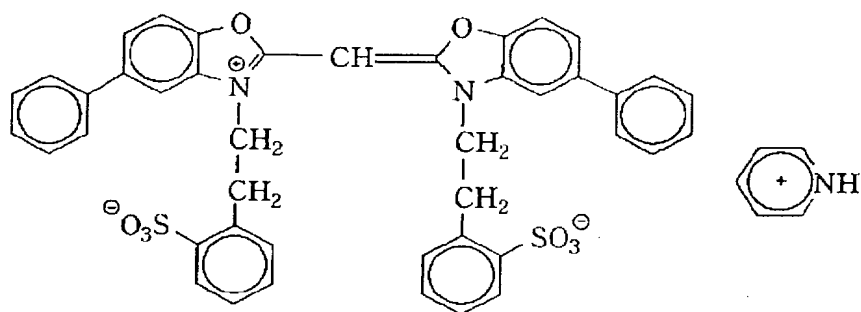
【化22】

41  
S-42

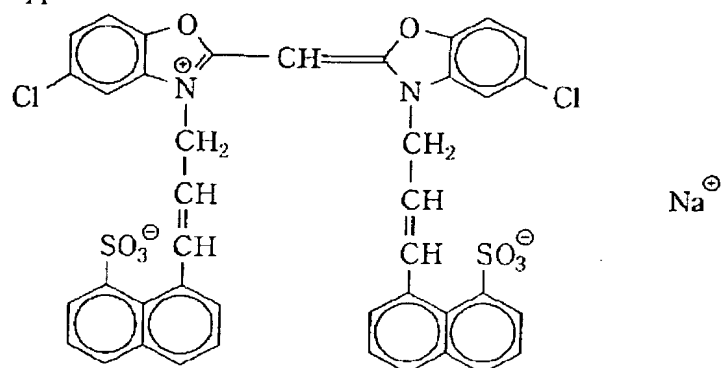
42

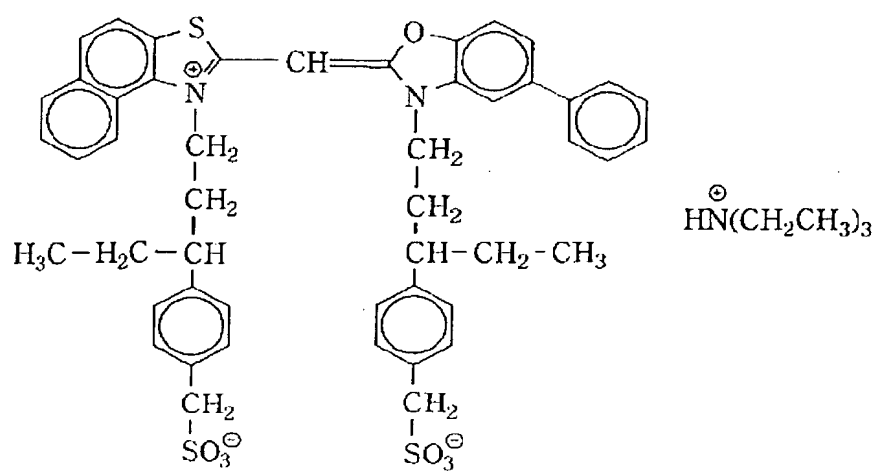


S-43

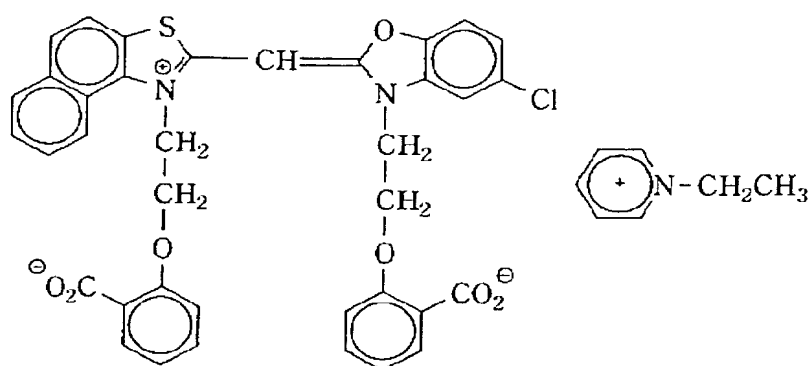


S-44

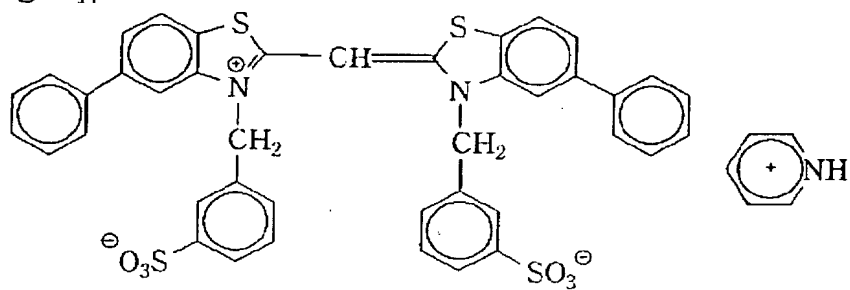


43  
S-45

S-46



S-47

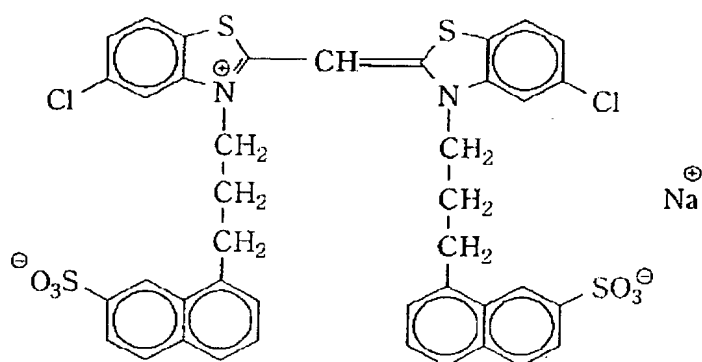




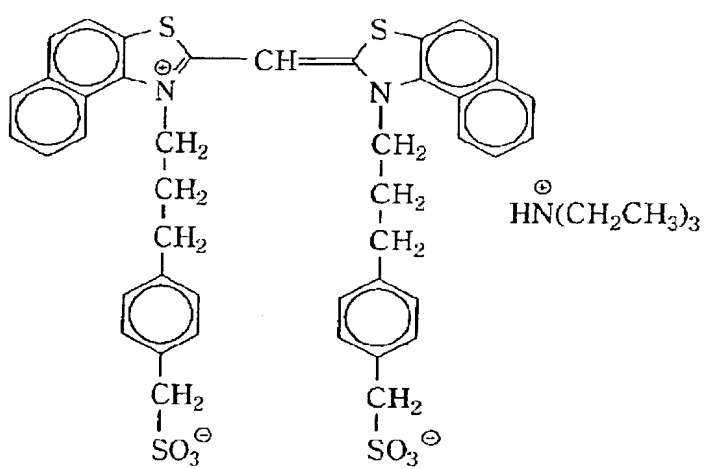
45

46

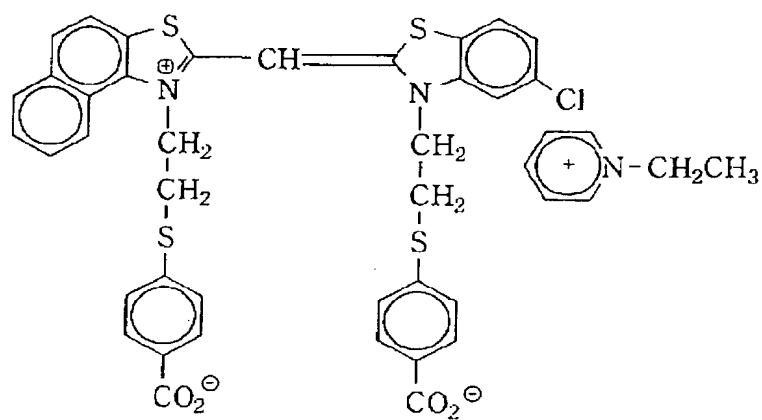
S-48



S-49



S-50

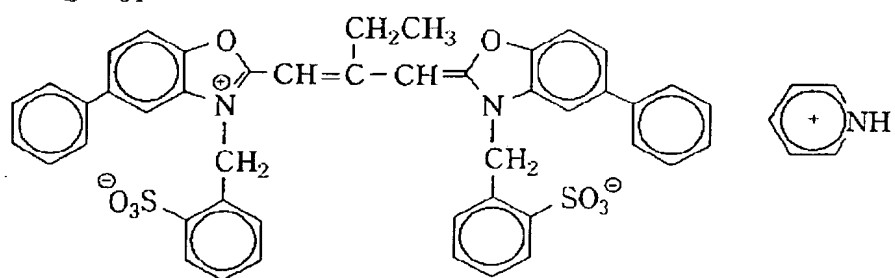


【 0 0 3 8 】

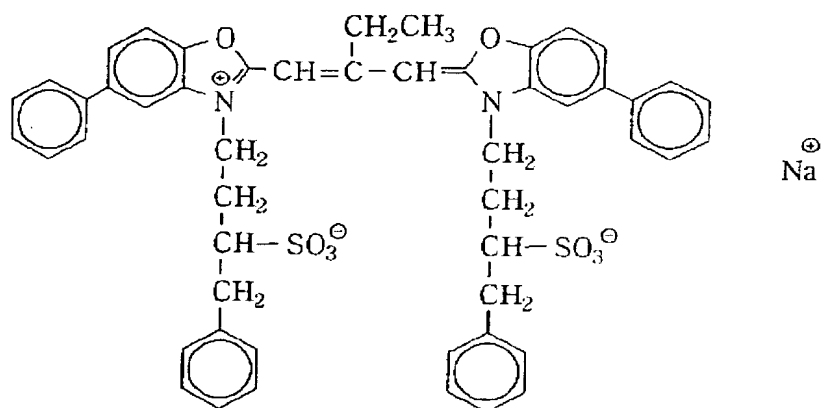
【 化 2 5 】

47  
S-51

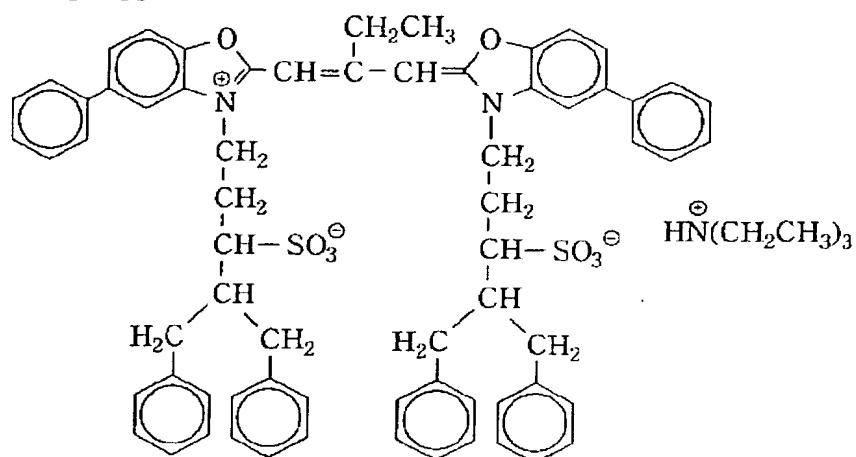
48



S-52

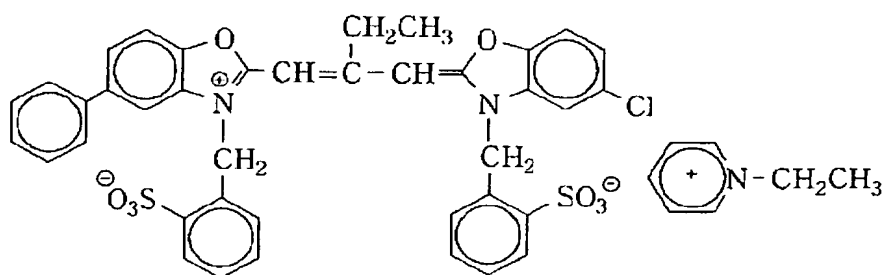


S-53

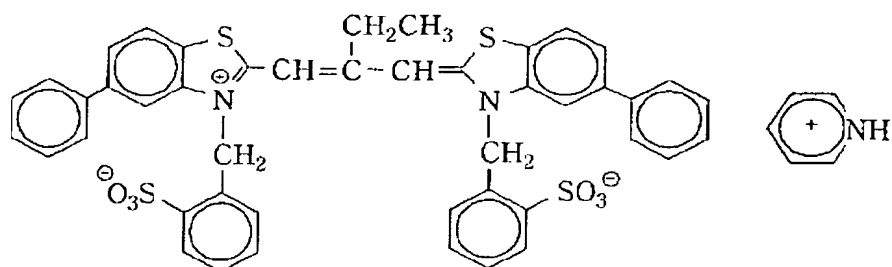


49  
S - 54

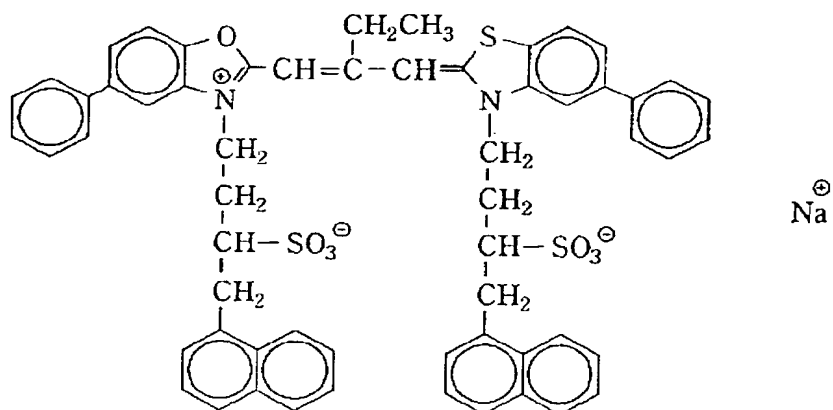
50



S - 55



S - 56

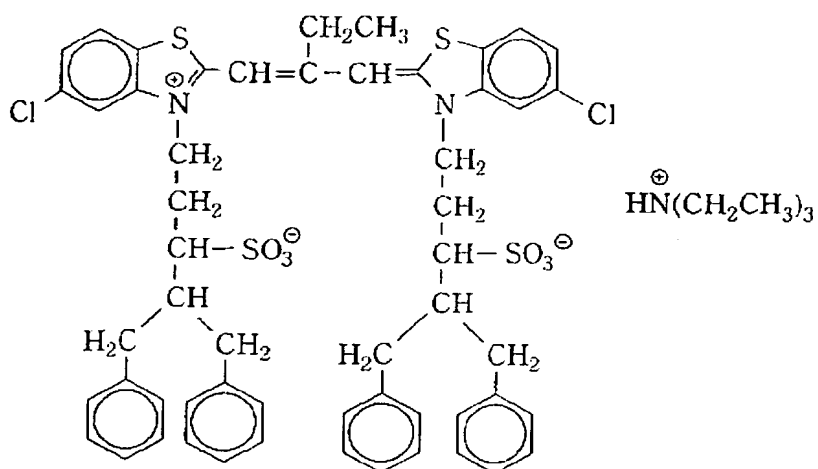


【 0 0 4 0 】

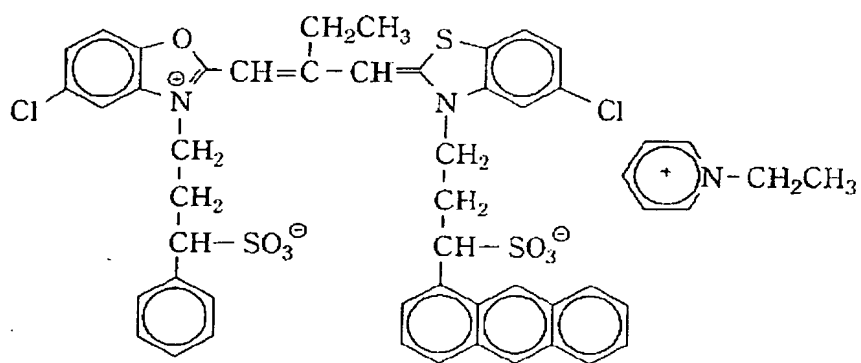
【 化 2 7 】

51  
S-57

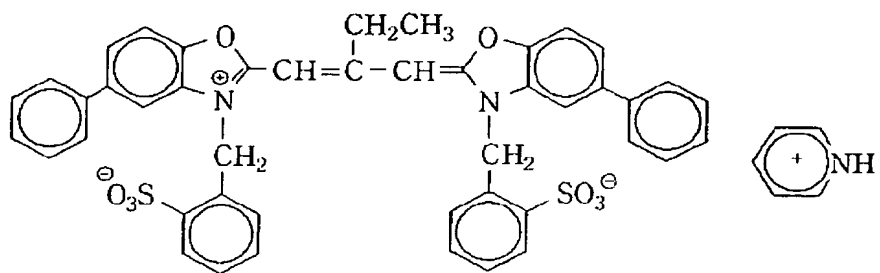
52



S-58



S-59

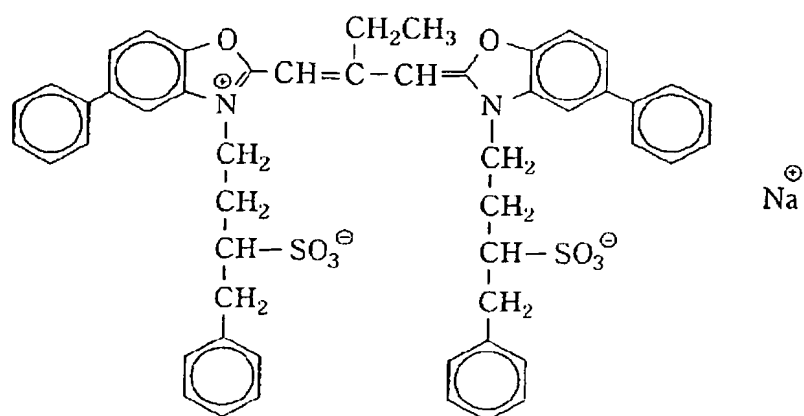


【 0 0 4 1 】

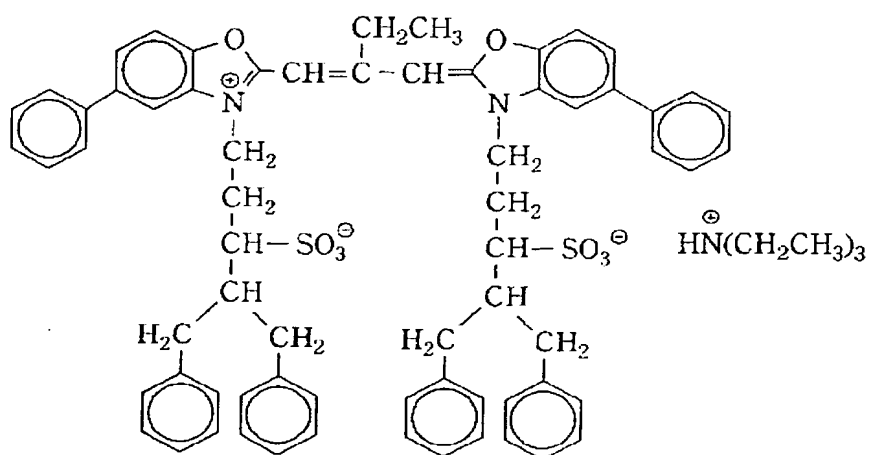
【 化 2 8 】

53  
S-60

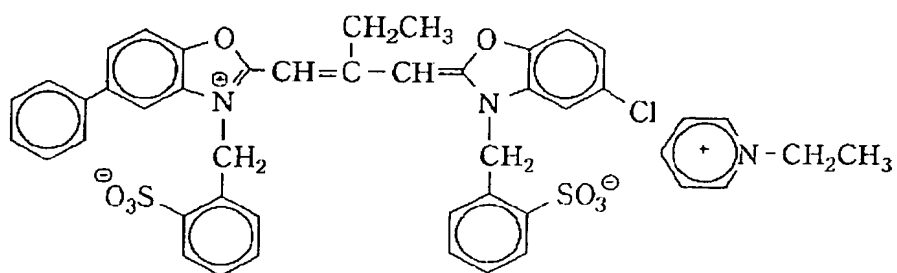
54



S-61



S-62

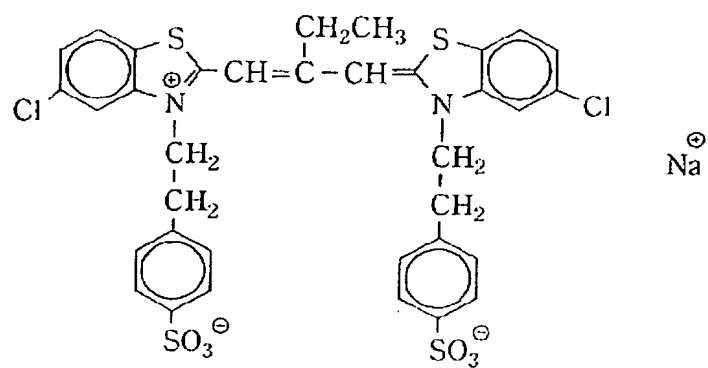


【 0 0 4 2 】

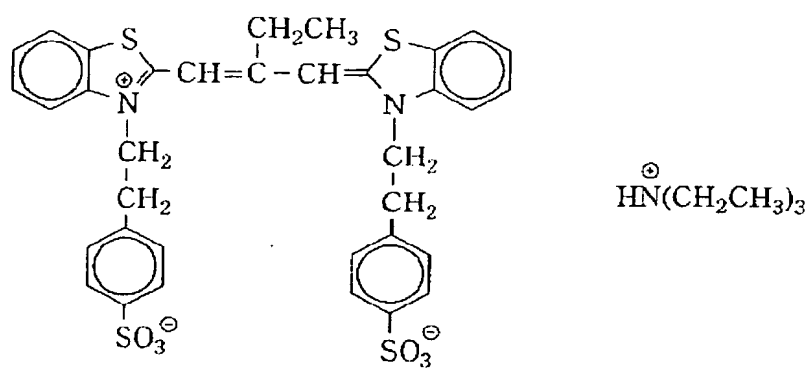
【 化 2 9 】

55  
S-63

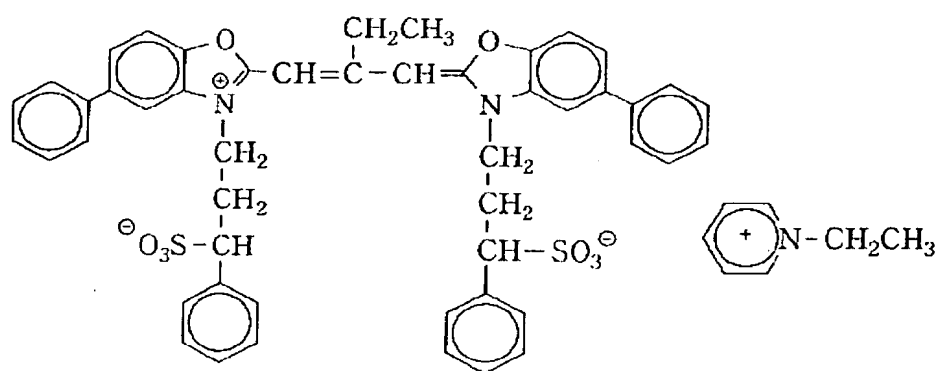
56



S-64

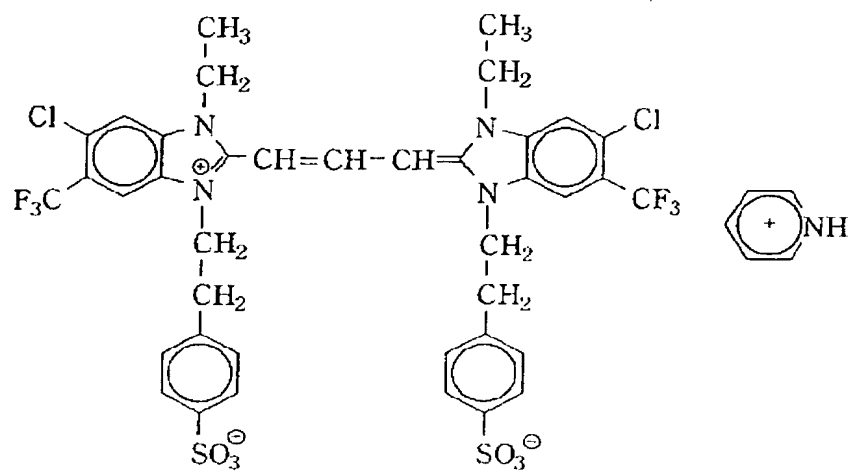


S-65

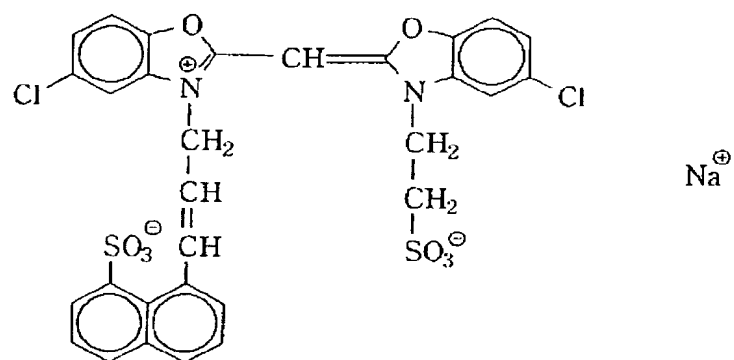


【 0 0 4 3 】

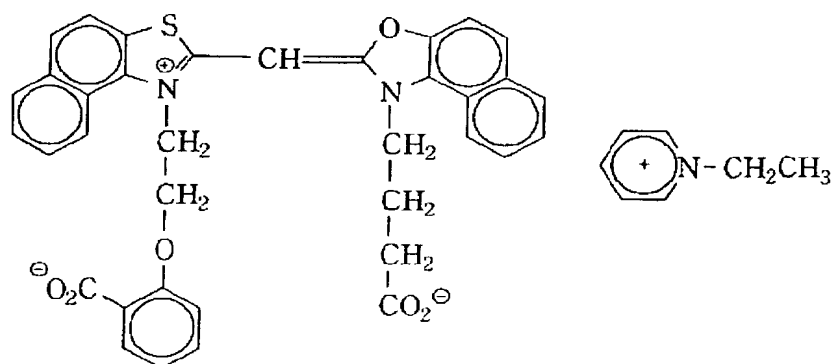
【 化 3 0 】

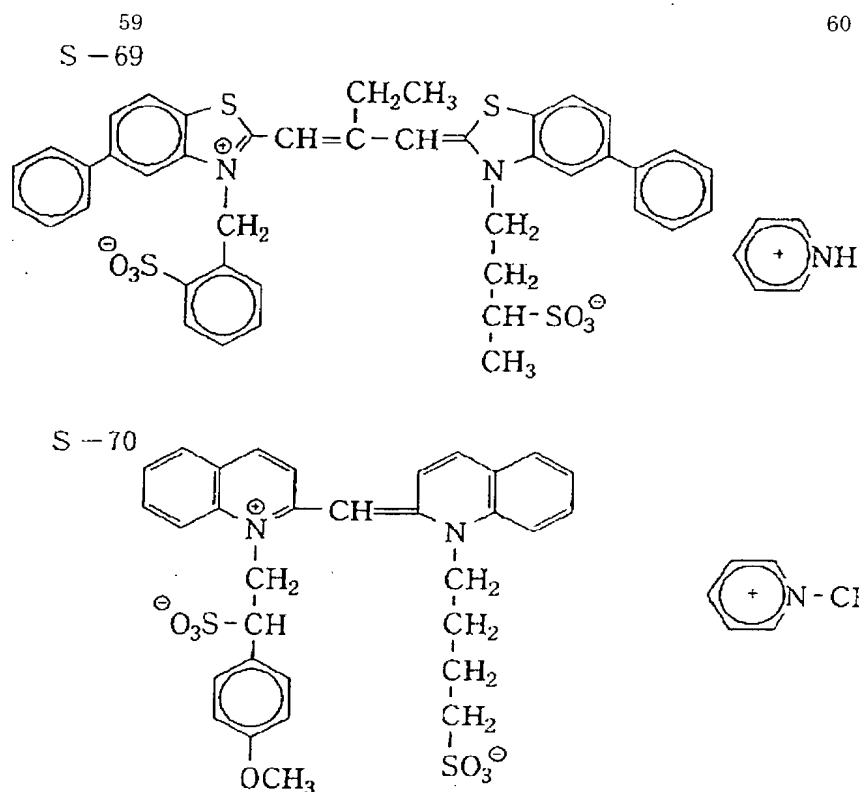
57  
S-66

S-67



S-68





【0045】本特許において構造を特に限定していない増感色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素などを用いることができる。特に有用な色素はシアニン色素である。

【0046】これらの色素類には、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用30 できる。すなわち、ピロリン核、トキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミグゾール核、テトラゾール核、ピリジン核など；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；およびこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、すなわち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサドール核、ナフトオキサゾール核、ベンズチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンズセレナゾール核、ベンゾイミダゾール核、キノリン核などが適用できる。これらの核は炭素原子上40 に置換されていてもよい。

【0047】メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核としてビラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2, 4-ジオン核、チアゾリジン-2, 4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核、2-チオセレナゾリン-2, 4-ジオン核などの5~6員異節環核を適用することができる。

【0048】例えばリサーチ・ディスクロージャー17643、第23頁IV項(1978年12月)に記載され50

た化合物または引用された文献に記載された化合物を用いることができる。より具体的には以下の化合物(色素)を用いることができる。

- a : 5, 5'-ジクロロ-3, 3'-ジエチルチアシアニン臭化物、
- b : 5, 5'-ジクロロ-3, 3'-ジ(4-スルホブチル)-チアシアニンNa塩、
- c : 5-メトキシ-4, 5-ベンゾ-3, 3'-ジ(3-スルホプロピル)チアシアニンNa塩、
- d : 5, 5'-ジクロロ-3, 3'-ジエチルセレナシアニン沃化物、
- e : 5, 5'-ジクロロ-9-エチル-3, 3'-ジ(3-スルホプロピル)チアカルボシアニンピリジニウム塩、
- f : アンヒドロ-5, 5'-ジクロロ-9-エチル-3-(4-スルホブチル)-3'-エチル水酸化物、
- g : 1, 1'-ジエチル-2, 2'-シアニン臭化物、
- h : 1, 1'-ジベンチル-2, 2'-シアニン過塩素酸、
- i : 9-メチル-3, 3'-ジ(4-スルホブチル)-チアカルボシアニンピリジニウム塩、
- j : 5, 5'-ジフェニル-9-エチル-3, 3'-ジ(2-スルホエチル)-オキサカルボシアニンNa塩、
- k : 5-クロロ-5'-フェニル-9-エチル-3-(3-スルホプロピル)-3'-(2-スルホエチル)オキサカルボシアニンNa塩、
- l : 5, 5'-ジクロロ-9-エチル-3, 3'-ジ(3-スルホプロピル)オキサカルボシアニンNa塩、



m: 5, 5'-ジクロロ-6, 6'-ジクロロ-1, 1'-ジエチル-3, 3'-ジ(3-スルホプロピル)イミダカルボシアニンNa塩、

n: 5, 5'-ジフェニル-9-エチル-3, 3'-ジ(3-スルホプロピル)チアカルボシアニンNa塩。

本発明に用いる増感色素を本発明のハロゲン化銀写真乳剤中に含有せしめるには、それらを直接乳剤中に分散してもよいし、或いは水、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、メチルセルソルブ、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、3-メトキシ-1-プロパノール、3-メトキシ-1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、N, N-ジメチルホルムアミド等の溶媒の単独もしくは混合溶媒に溶解して乳剤に添加してもよい。また、米国特許3, 469, 987号明細書等に記載のごとき、色素を揮発性の有機溶剤に溶解し、該溶液を水または親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭46-24, 185号等に記載のごとき、水不溶性色素を溶解することなしに水溶性溶剤中に分散させ、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭44-23, 389号、特公昭44-27, 555号、特公昭57-22, 091号等に記載されているごとき、色素を酸に溶解し、該溶液を乳剤中へ添加したり、酸または塩基を共存させて水溶液とし乳剤中へ添加する方法、米国特許3, 822, 135号、米国特許4, 006, 025号明細書等に記載のごとき、界面活性剤を共存させて水溶液あるいはコロイド分散物としたものを乳剤中へ添加する方法、特開昭53-102, 733号、特開昭58-105, 141号に記載のごとき、親水性コロイド中に色素を直接分散させ、その分散物を乳剤中へ添加する方法、特開昭51-74, 624号に記載のごとき、レッドシフトさせる化合物を用いて色素を溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法等を用いる事も出来る。また、溶解に超音波を使用することも出来る。

【0049】本発明に用いられる一般式1及び一般式2で表される増感色素は、例えば、特開昭52-104, 917号、特公昭43-25, 652号、特公昭57-22, 368号等の明細書や、F.M.Hamer, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol.18, The Cyanine Dyes and Related Compounds, A.Weissberger ed., Interscience, New York, 1964., D.M.Sturmer, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol.30, A.Weissberger and E.C.Taylor ed., John Willy, New York, p.441., 特願平2-270, 164号等を参照すれば合成できる。

【0050】本発明において使用する増感色素の総添加量のうちの30%以上がアニオン性のシアニン色素であり、かつ30%以上がカチオン性のシアニン色素であることが好ましい。色素の添加は数種の色素をあらかじめ

混合して乳剤に添加してもよいが、カチオン性のシアニン色素とアニオン性のシアニン色素は分割して添加することが好ましい。また好ましくはカチオン性のシアニン色素を先に添加することであり、より好ましくは一般式1で表されるカチオン色素を飽和被覆量の80%以上に相当する量を添加した後、アニオン性のシアニン色素を添加することであり、特に好ましくは一般式1で表されるカチオン色素を飽和被覆量の80%以上に相当する量を添加した後、一般式2で表されるアニオン色素を飽和被覆量の50%以上に相当する量を添加することである。

【0051】色素を分割して添加する場合には、後から添加する色素のゼラチン乾膜中での蛍光収率は好ましくは0.5以上であり、さらに0.8以上であることが好ましい。また後から添加する色素の還元電位が先に添加する色素の還元電位と等しいかあるいは卑である、さらに0.03V以上卑であることがより好ましい。また後から添加する酸化電位が先に添加する色素の酸化電位より0.01V以上卑である、さらに0.03V以上卑であることがより好ましい。色素の添加は乳剤調製時のいかなる時期に添加してもよい。色素の添加温度は何度でもよいが、色素添加時の乳剤温度は好ましくは10℃以上75℃以下、特に好ましくは30℃以上65℃以下である。本発明で用いられる乳剤は未化学増感でもよいが、化学増感してあることが好ましい。色素の全添加量が化学増感前に添加されてもよいし、化学増感後に添加されてもよいが、好ましくは添加色素の一部を添加した後、化学増感を行い、その後残りの色素を添加することでより最適に化学増感が可能となる。

【0052】化学増感方法としては、いわゆる金化合物による金増感法(例えば、米国特許2, 448, 060号、同3, 320, 069号)またはイリジウム、白金、ロジウム、パラジウム等の金属による増感法(例えば、米国特許2, 448, 060号、同2, 566, 245号、同2, 566, 263号)、或いは含硫黄化合物を用いる硫黄増感法(例えば、米国特許2, 222, 264号)、セレン化合物を用いるセレン増感法、或いは、錫塩類、二酸化チオ尿素、ポリアミン等による還元増感法(例えば、米国特許2, 487, 850号、同2, 518, 698号、同2, 521, 925号)、或いはこれらの二つ以上の組み合わせを用いる事ができる。本発明のハロゲン化銀写真乳剤は、金増感または硫黄増感、或いはこれらの併用がより好ましい。好ましい金増感剤及び硫黄増感剤の添加量は、各々銀1モル当たり $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルであり、より好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ である。金増感と硫黄増感の併用の場合の金増感剤と硫黄増感剤の好ましい比率はモル比で1:3~3:1であり、より好ましくは1:2~2:1である。本発明の化学増感を行う温度としては、30℃から90℃の間の任意の温度から選択できる。ま

た、化学増感を行う際のpHは、4.5から9.0、好ましくは5.0から7.0の範囲で行われる。化学増感の時間は、温度、化学増感剤の種類及び使用量、pH等で変わるため、一概に決められないが、数分から数時間の間で任意に選ぶことができ、通常は10分から200分の間で行われる。

【0053】本発明において感光機構をつかさどる写真乳剤にはハロゲン化銀として臭化銀、ヨウ臭化銀、塩臭化銀、ヨウ化銀、ヨウ塩化銀、ヨウ臭塩化銀、塩化銀のいずれを用いてもよいが、乳剤最外面のハロゲン組成が0.1mol%以上、さらに好ましくは1mol%以上、特に好ましくは5mol%以上のヨードを含むことによりより強固な多層吸着構造が構築できる。粒子サイズ分布は、広くても狭くてもいずれでもよいが、狭い方がよりこのましい。写真乳剤のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体、斜方十二面体のような規則的(regular)な結晶体を有するもの、また球状、板状などのような変則的(irregular)な結晶形をもつもの、高次の面(hkl面)をもつもの、あるいはこれらの結晶形の粒子の混合からなってもよいが、好ましくは平板状粒子であり、特に好ましくは10以上、さらに好ましくは20以上の粒子である。ここで言うアスペクト比とは平板状粒子の円相当径を厚みで割った値である。高次の面を持つ粒子についてはJournal of Imaging Science誌、第30巻(1986年)の247頁から254頁を参照することができる。また、本発明に用いられるハロゲン化銀写真乳剤は、上記のハロゲン化銀粒子を単独または複数混合して含有していてもよい。ハロゲン化銀粒子は、内部と表層が異なる相をもっている、接合構造を有するような多相構造であっても、粒子表面に局在相を有するものであっても、あるいは粒子全体が均一な相から成っていてもよい。またそれらが混在していてもよい。これら各種の乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型のいずれでもよい。

【0054】本発明に用いられる写真乳剤は、グラフキデ著「写真の化学と物理」(P. Glafkides, *Chemie et Physique Photographique*, Paul Montel, 1967.)、ダフイン著「写真乳剤化学」(G.F. Daffin, *Photographic Emulsion Chemistry*, Focal Press, 1966.)、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」(V.L. Zelickman et al., *Making and Coating Photographic Emulsion*, Focal Press, 1964.)、F.H. Claes et al., *The Journal of Photographic Science*, (21) 39~50, 1973. 及びF.H. Claes et al., *The Journal of Photographic Science*, (21) 85~92, 1973. 等の文献、特公昭55-42, 737号、米国特許第4, 400, 463号、米国特許第4, 801, 523号、特開昭62-218, 959号、同63-213, 836号、同63-218, 938号、特願昭62-291, 487号等の明細書に記載された

方法を用いて調製する事ができる。即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては片側混合法、同時混合法、それらの組み合わせなどのいずれを用いてもよい。粒子を銀過剰の下において形成させる方法(いわゆる逆混合法)を用いる事もできる。同時混合法の一つの形式として、ハロゲン化銀の生成する液相中のpAgを一定に保つ方法、即ち、いわゆるコントロール・ダブルジェット法を用いる事もできる。この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀写真乳剤が得られる。

【0055】更に、ハロゲン化銀粒子形成過程が終了するまでの間に既に形成されているハロゲン化銀に変換する過程を含むいわゆるコンバージョン法によって調製した乳剤や、ハロゲン化銀粒子形成過程の終了後に同様のハロゲン変換を施した乳剤もまた用いる事ができる。

【0056】本発明のハロゲン化銀粒子の製造時に、ハロゲン化銀溶剤を用いても良い。しばしば用いられるハロゲン化銀溶剤としては、例えば、チオエーテル化合物(例えば米国特許3, 271, 157号、同3, 574, 628号、同3, 704, 130号、同4, 276, 347号等)、チオン化合物及びチオ尿素化合物(例えば特開昭53-144, 319号、同53-82, 408号、同55-77, 737号等)、アミン化合物(例えば特開昭54-100, 717号等)などを挙げる事ができ、これらを用いる事ができる。また、アンモニアも悪作用を伴わない範囲で使用する事ができる。本発明のハロゲン化銀粒子の製造時に、粒子成長を速めるために、添加する銀塩溶液(例えば、硝酸銀水溶液)とハロゲン化物溶液(例えば、食塩水溶液)の添加速度、添加量、添加濃度を時間に従って上昇させる方法が好ましくもちいられる。これらの方法に関しては、例えば、英国特許1, 335, 925号、米国特許3, 672, 900号、同3, 650, 757号、同4, 242, 445号、特開昭55-142, 329号、同55-158, 124号、同55-113, 927号、同58-113, 928号、同58-111, 934号、同58-111, 936号等の記載を参考にする事が出来る。

【0057】ハロゲン化銀粒子形成または物理熟成の過程に於いて、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、レニウム塩、ルテニウム塩、イリジウム塩またはその錯塩、ロジウム塩またはその錯塩、鉄塩またはその錯塩等を共存させてもよい。特に、レニウム塩、イリジウム塩、ロジウム塩、または鉄塩がより好ましい。これらの添加量としては、必要に応じ任意の量を添加できるが、例えば、イリジウム塩(例えば、 $\text{Na}_3\text{IrCl}_6$ 、 $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$ 、 $\text{Na}_3\text{Ir}(\text{CN})_6$ 等)は、銀1モル当たり $1 \times 10^{-6}$ 以上、 $1 \times 10^{-8}$ 以下の範囲の量が、ロジウム塩(例えば、 $\text{RhCl}_3$ 、 $\text{K}_3\text{Rh}(\text{CN})_6$

等)は銀1モル当たり $1 \times 10^{-8}$ 以上、 $1 \times 10^{-6}$ 以下の範囲の量が望ましい。

【0058】本発明には種々のカラーカプラーを使用する事ができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャーNo. 17643、VII -C~G、及び同No. 307105、VII -C~Gに記載された特許等に記載されているが、バラスト基とよばれる疎水性基を有する非拡散性のもの、またはポリマー化されたものが望ましい。カプラーは、銀イオンに対し4当量性或いは2当量性のどちらでもよい。また、色補正の効果をもつカラードカプラー、或いは、現像に伴って現像抑制剤を放出するカプラー(いわゆるDIRカプラー)を含んでも良い。また、カップリング反応の生成物が無色であって、現像抑制剤を放出する無呈色DIRカップリング化合物を含んでも良い。本発明に於いて好ましく使用されるカプラーとしては、例えば、シアンカプラーとしては、ナフトール系カプラー、フェノール系カプラー等があるが、米国特許 2,369,929号、同 2,772,162号、同 2,801,171号、同 2,895,826号、同 3,446,622号、同 3,758,308号、同 3,772,002号、同 4,052,212号、同 4,126,396号、同 4,146,396号、同 4,228,233号、同 4,254,212号、同 4,296,199号、同 4,296,200号、同 4,327,173号、同 4,333,999号、同 4,334,011号、同 4,343,011号、同 4,427,767号、同 4,451,559号、同 4,690,889号、同 4,775,616号、西独特許公開 3,329,729号、欧州特許 121,365A 号、同 249,453A 号、特開昭 61-42,658号等に記載のカプラーがより好ましい。マゼンタカプラーとしては、米国特許 4,500,630号等に記載のイミダゾール[1,2-b]ピラゾール類、米国特許 4,540,654号等に記載のピラゾロ[1,5-b][1,2,4]トリアゾール類は特に好ましい。その他、特開昭 61-65,245号に記載されているような分岐アルキル基がピラゾロトリアゾール環の2位、3位または6位に直結したピラゾロトリアゾールカプラー、特開昭 61-65,246号に記載されているような分子内にスルホンアミド基を含んだピラゾロアゾールカプラー、特開昭 61-147,254号に記載されているようなアルコキシフェニルスルホンアミドバラスト基をもつピラゾロアゾールカプラーや欧州特許(公開) 226,849号や同 294,785号に記載されたような6位にアルコキシ基やアリーロキシ基をもつピラゾロトリアゾールカプラーの使用が好ましく、その他、米国特許 3,061,432号、同 3,725,067号、同 4,310,619号、同 4,351,897号、同 4,556,630号、欧州特許 73,636 号、特開昭 55-118,034号、同 60-35,730号、同 60-43,659号、同 60-185,951号、同 61-72,238号、国際公開 W088/04795 号、及びリサーチ・ディスクロージャーNo. 24220、同No. 24230に記載の特許等に記載のカプラーがより好ましい。イエローカプラーとしては、例えば、米国特許 3,933,501号、同 3,973,968号、同 4,022,620号、同 4,248,961号、同 4,314,023号、同 4,326,024号、同

4,401,752号、同 4,511,649号、欧州特許 249,473A 号、特公昭 58-10,739号、英国特許 1,425,020号、同 1,476,760号等に、記載のカプラーがより好ましく、ピバロイルアセトアニリド類の使用がより好ましい。上記、本発明に於いて、好ましく使用され得るカプラーは、特開平 2-248,945号に好ましいカプラーとして詳述されているカプラーと同様のカプラーであり、上記、本発明に於いて、好ましく使用され得るカプラーの具体例としては、同 2-248,945号 22~29頁に記載されたカプラー具体例と同じ化合物が挙げられる。

【0059】ポリマー化された色素形成カプラーの典型例としては、米国特許 3,451,820号、同 4,080,211号、同 4,367,282号、同 4,409,320号、同 4,576,910号、欧州特許 341,188A 号、英国特許 2,102,137号等に記載されており、それらの使用がより好ましい。発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、米国特許 4,366,237号、欧州特許 96,570 号、英国特許 2,125,570号、西独特許公開 3,234,533号に記載のものが好ましい。発色色素の不要吸収を補正するためのカラード・カプラーは、リサーチ・ディスクロージャーNo. 17643、VII -G項、同No. 307105、VII G項に記載された特許、米国特許 4,004,929号、同 4,138,258号、同 4,163,670号、英国特許 1,146,368号、特公昭 57-39413 号に記載のものが好ましい。また、米国特許 4,774,181号に記載のカップリング時に放出される蛍光色素により発色色素の不要吸収を補正するカプラーや米国特許 4,777,120号に記載の現像主薬と反応して色素を形成しうる色素プレカーサー基を離脱基として有するカプラーを用いることも好ましい。

【0060】カップリングに伴って写真的に有用な残基を放出する化合物もまた本発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出するDIRカプラーは、前述のRD、No. 17643、VII -F項、同No. 307105、VII -F項に記載された特許、特開昭 57-151944号、同 57-154234号、同 60-184248号、同 63-37346号、同 63-37350 号、米国特許 4,248,962号、同 4,782,012号に記載されたものが好ましい。現像時に画像状に造核剤もしくは現像促進剤を放出するカプラーとしては、特開昭 59-157638号、同 59-170840号、英国特許 2,097,140号、同 2,131,188号に記載されたものが好ましい。また、特開昭 60-107029号、同 60-252340号、特開平 1-44940号、同 1-45687号に記載の現像薬の酸化体との酸化還元反応により、被らせ剤、現像促進剤、ハロゲン化銀溶剤などを放出する化合物も好ましい。

【0061】その他、本発明の感光材料に用いることのできる化合物としては、米国特許 4,130,427号などに記載の競争カプラー、米国特許 4,283,472号、同 4,338,393号、同 4,310,618号などに記載の多等量カプラー、特開昭 60-185950号、同 62-24252 号などに記載のDIRレドックス化合物放出カプラー、DIRカプラー放出カ

ブラー、D I R カプラー放出レドックス化合物もしくは D I R レドックス放出レドックス化合物、欧州特許 17 3, 302A 号、同 313, 308A 号などに記載の離脱後復色する色素を放出するカプラー、R D. N o. 1 1 4 4 9、同 N o. 2 4 2 4 1 に記載された特許並びに特開昭 61-201247 号等に記載の漂白促進剤放出カプラー、米国特許 4, 555, 477 号などに記載のリガンド放出カプラー、特開昭 63-75747 号等に記載のロイコ色素を放出するカプラー、米国特許 4, 774, 181 号などに記載の蛍光色素を放出するカプラー等が挙げられる。

【0062】前記カプラー等は、感光材料に求められる特性を満足するために同一層に二種類以上を併用することもできるし、同一の化合物を異なった二層以上に添加することも、勿論差し支えない。前記カプラーは、感光層を構成するハロゲン化銀写真乳剤層中に、通常ハロゲン化銀 1 モル当たり 0.1~1.0 モル、好ましくは 0.1~0.5 モル含有される。本発明に於いて、前記カプラーを感光層に添加するためには、公知の種々の技術を適用することができる。通常、オイルプロテクト法として公知の水中油滴分散法により添加することが出来、溶媒に溶解した後、界面活性剤を含むゼラチン水溶液中に乳化分散させる。或いは、界面活性剤を含むカプラー溶液中に水或いはゼラチン水溶液を加え、転相を伴って水中油滴分散物としてもよい。また、アルカリ可溶性のカプラーは、いわゆるフィッシャー分散法によっても分散できる。カプラー分散物から、蒸留、ヌードル水洗或いは限外濾過などの方法により、低沸点有機溶媒を除去した後、写真乳剤と混合しても良い。このようなカプラーの分散媒としては誘電率 (25℃ 2~20、屈折率 (25℃ 1.5~1.7 の高沸点有機溶媒及び／または水不溶性高分子化合物を使用するのが好ましい。好ましい高沸点有機溶媒としては、前述の特開平 2-248, 945 号の 30 頁に記載されているような溶媒が用いられるが、融点が 100℃ 以下、沸点が 140℃ 以上の水と非混和性の化合物で、カプラーの良溶媒であれば使用できる。高沸点有機溶媒の融点は好ましくは 80℃ 以下であり、沸点は、好ましくは 160℃ 以上、より好ましくは 170℃ 以上である。これらの高沸点有機溶媒の詳細については、特開昭 62-215, 27 2 号の 137 頁右下欄~144 頁右上欄に記載されている。また、これらのカプラーは前記の高沸点有機溶媒の存在下で、または不存在下でローダブラテックスポリマー (例えば、米国特許 4, 203, 716 号) に含浸させて、または水不溶性且つ有機溶媒可溶性のポリマーに溶かして親水性コロイド水溶液に乳化分散させることができる。好ましくは国際公開 W O 88/00723 号 12~30 頁に記載の単独重合体または共重合体が用いられ、特にアクリルアミド系ポリマーの使用が色像安定化等の上で好ましい。

【0063】また、前述のカプラーとともに、特に下記のような化合物を使用することが好ましい。即ち、発色現像後に残存する芳香族アミン系現像主薬と化学結合し

て、化学的に不活性で且つ実質的に無色の化合物を生成する化合物及び／または発色現像後に残存する芳香族アミン系発色現像主薬の酸化体と結合して、化学的に不活性で且つ実質的に無色の化合物を生成する化合物を同時または単独に用いることが、例えば、処理後の保存中に於ける膜中残存発色現像主薬ないしその酸化体とカプラーとの反応による発色色素生成によるステイン発生その他の副作用を防止する上で好ましい。かかる化合物及びその好ましい条件については、特開平 2-248, 945 号 31~32 頁に詳述されており、前者の化合物の好ましい具体例としては、特開昭 63-158, 545 号、同 62-283, 338 号、特願昭 62-158, 342 号、欧州特許公開 E P 277, 589 号、同 298, 321 号等に記載されている化合物が挙げられ、後者の化合物の好ましい具体例としては、特開昭 62-143, 048 号、同 62-229, 145 号、欧州公開特許 E P 2 55, 722 号、特願昭 62-158, 342 号、特願昭 62-214, 681 号、特願昭 63-136, 724 号、欧州特許公開 277, 589 号、同 298, 321 号等に記載されている化合物が挙げられる。また、前記の前者の化合物と後者の化合物との組み合わせの詳細については、欧州特許公開 277, 589 号に記載されている。

【0064】本発明に係る乳剤を含有したハロゲン化銀写真感光材料のハロゲン化乳剤層または／及び他の親水性コロイド層には、画像鮮鋭度やセーフライト安全性をより高めたり、混色をより防ぐなどの目的の為に染料を用いても良い。染料は上記の乳剤が含有された層であっても、含有されてない層であっても良いが、好ましくは特定の層に固定するのが良い。そのためには染料をコロイド層中に耐拡散性状態で含有させ、且つ現像処理の過程で脱色できるように用いる。第 1 には p H 7 の水に実質的に不溶であり、p H 7 以上の水に可溶となる染料の微粒子分散物を用いることである。第 2 には、酸性染料を、カチオンサイトを提供するポリマーまたはポリマーラテックスとともに用いることである。第 1 及び第 2 の方法には、特開昭 63-197, 947 号明細書に記載の一般式 (V I) 及び (V I I) によって表される染料が有用である。特に、第 1 の方法には、カルボキシ基を持つ染料が有用である。

【0065】本発明の感光材料中には、フェネチルアルコールや特開昭 62-272248 号、同 63-257747 号、特開平 1-80941 号に記載の 1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、n-ブチル-p-ヒドロキシベンゾエート、フェノール、4-クロロ-3, 5-ジメチルフェノール、2-フェノキシエタノール、2-(4-チアゾリル)ベンゾイミダゾール等の各種の防腐剤もしくは防黴剤を添加することが好ましい。

【0066】本発明の写真感光材料のその他の添加剤に関しては、特に制限は無く、例えば、リサーチ・ディスクロージャー誌 (Reserch Disclosure) 1 7 6 巻アイテム 1 7 6 4 3 (RD17643)、同 1 8 7 巻アイテム 1 8 7 1 6

(RD18716) 及び 3 0 8 巻アイテム 3 0 8 1 1 9 (RD30811) \*にリスト化して示す。  
9) の記載を参考にすることができる。RD 1 7 6 4 3 及 【 0 0 6 7 】  
び RD 1 8 7 1 6 に於ける各種添加剤の記載箇所を以下\*

添加剤種類	RD17643	RD18716	RD308119
1 化学増感剤	23頁	648頁右欄	996頁
2 感度上昇剤		同上	
3 分光増感剤、強色増感剤	23～24頁	648頁右欄 ～649頁右欄	996頁右欄 ～998頁右欄
4 増白剤	24頁		998頁右欄
5 被り防止剤、安定化剤	24～25頁	649頁右欄	998頁右欄 ～1000頁右欄
6 光吸収剤、フィルター 染料、 紫外線吸収剤	25～26頁	649頁右欄 ～650頁左欄	1003頁左欄 ～1003頁右欄
7 ステイン防止剤	25頁右欄	650頁左欄 ～右欄	1002 頁右欄
8 色素画像安定剤	25頁		1002頁右欄
9 硬膜剤	26頁	651頁左欄	1004頁右欄 ～1005頁左欄
10 バインダー	26頁	同上	1003頁右欄 ～1004頁右欄
11 可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄	1006頁左欄 ～1006頁右欄
12 塗布助剤、表面活性剤	26～27頁	同上	1005頁左欄 ～1006頁左欄
13 スタチック防止剤	27頁	同上	1006頁右欄 ～1007頁左欄
14 マット剤			1008頁左欄

【 0 0 6 8 】本発明の写真感光材料は、例えば、撮影用  
黑白及びカラーネガフィルム（一般用、映画用）、カラ  
ー反転フィルム（スライド用、映画用）、白黒及びカラ  
ー印画紙、カラーポジフィルム（映画用）、カラー反転  
印画紙、熱現像用白黒及びカラー感光材料、製版用黑白  
及びカラー写真感光材料（リスフィルム、スキャナーフ  
ィルム等）、白黒及びカラー医療用及び工業用感光材  
料、白黒及びカラー拡散転写感光材料（D T R）等に適  
用できるが、特にカラーペーパーに好ましく用いる事が  
できる。

【 0 0 6 9 】本発明に使用できる適当な支持体、例え  
ば、前述の R D . No. 17643 の 28 頁、同 No. 18716 の 647 頁  
右欄から 648 頁左欄及び同 No. 307105 の 879 頁に記載さ  
れている。

【 0 0 7 0 】本発明を用いた感光材料の写真処理には、  
公知の方法のいずれをも用いることができるし、処理液  
には公知のものを用いることができる。また、処理温度  
は、通常、1 8℃から 5 0℃の間に選ばれるが、1 8℃  
より低い温度、または 5 0℃を越える温度としてもよ  
い。目的に応じ、銀画像を形成する現像処理（黑白写真  
処理）、或いは、色素像を形成すべき現像処理からなる  
カラー写真処理のいずれをも適用する事ができる。黑白  
現像液には、ジヒドロキシベンゼン類（例えば、ハイド

ロキノン）、3-ピラゾリドン類（例えば、1-フェニル-3  
-ピラゾリドン）、アミノフェノール類（例えば、N-メ  
チル-p-アミノフェノール）等の公知の現像主薬を単独  
或いは組み合わせて用いることができる。カラー現像液  
は、一般に、発色現像主薬をふくむアルカリ性水溶液か  
らなる。発色現像主薬は公知の一般芳香族アミン現像  
剤、例えば、フェニレンジアミン類（例えば、4-アミノ  
-N-ジエチルアニリン、4-アミノ-3-メチル-N,N-ジエチ  
ルアニリン、4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチ  
ルアニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-ヒドロ  
キシエチルアニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-  
β-メタンスルホニルアミノエチルアニリン、4-アミノ-  
3-メチル-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリン等）  
を用いることができる。この他、L. F. A. メソン著  
「フォトグラフィック・プロセッシング・ケミストリー」、  
フォーカル・プレス刊（1 9 6 6 年）、2 2 6～2 2 9  
頁、米国特許 2, 193, 015 号、同 2, 592, 364 号、特開昭 4  
8-64, 933 号等に記載のものを用いても良い。現像液は、  
その他アルカリ金属の亜硫酸塩、炭酸塩、ホウ酸塩及び  
燐酸塩のごとき pH 緩衝剤、臭化物、沃化物、及び有機  
被り防止剤の如き現像抑制剤ないし被り防止剤等を含む  
ことができる。また、必要に応じて、硬水軟化剤、ヒド  
ロキシアミンの如き保恒剤、ベンジルアルコール、ジエ

チレングリコールの如き有機溶剤、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類の如き現像促進剤、色素形成カプラー、競争カプラー、ナトリウムボロンハイドライドの如き被らせ剤、1-フェニル-3-ピラゾリドンの如き補助現像薬、粘性付与剤、米国特許4,083,723号に記載のポリカルボン酸系キレート剤、西独公開(OLS)2,622,950号に記載の酸化防止剤等を含んでも良い。カラー写真処理を施した場合、発色現像後の写真感光材料は通常漂白処理される。漂白処理は、定着処理と同時にも行われてもよいし、個別に行われてもよい。漂白剤としては、例えば、鉄(III)、コバルト(II)、クロム(IV)、銅(II)等の多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロソ化合物等が用いられる。例えば、フェリシアン化物、重クロム酸塩、鉄(III)またはコバルト(III)の有機錯塩、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸、1,3-ジアミノ-2-プロパノール四酢酸等のアミノポリカルボン酸類或いはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸等の有機酸の錯塩、過硫酸塩、過マンガン酸塩、ニトロソフェノール等を用いることができる。これらのうち、フェリシアン化カリウム、エチレンジアミン四酢酸鉄(III)ナトリウム錯塩及びエチレンジアミン四酢酸鉄(III)アンモニウム錯塩は特に有用である。エチレンジアミン四酢酸鉄(III)錯塩は独立の漂白液に於いても、一浴漂白定着液においても有用である。漂白または漂白定着液には、米国特許3,042,520号、同3,241,966号、特公昭45-8,506号、特公昭45-8,836号等に記載のチオール化合物の他、種々の添加剤を加えることもできる。また、漂白または漂白・定着処理後は水洗処理してもよく安定化浴処理するのみでもよい。

【0071】本発明は透明磁気記録層を有するハロゲン化銀写真感光材料に好ましく適応できる。本発明で用いる磁気記録層を担持したハロゲン化銀感材は、特開平6-351118、特開平6-17528、発明協会公開技報94-6023に詳細に記載される予め熱処理したポリエステル薄膜支持体、例えば、ポリエチレン芳香族ジカルボキシレート系ポリエステル支持体で、50 $\mu$ m $\sim$ 300 $\mu$ m、好ましくは50 $\mu$ m $\sim$ 200 $\mu$ m、より好ましくは80 $\sim$ 115 $\mu$ m、特に好ましくは85 $\sim$ 105 $\mu$ mを40 $^{\circ}$ C以上、ガラス転移点温度以下の温度で1 $\sim$ 1500時間熱処理(アニール)し、特公昭43-2603、特公昭43-2604、特公昭45-3828記載の紫外線照射、特公昭48-5043、特開昭51-131576等に記載のコロナ放電、特公昭35-7578、特公昭46-43480記載のグロー放電等の表面処理し、US5,326,689に記載の下塗りをを行い必要に応じUS2,761,791に記載された下引き層を設け、特開昭59-23505、特開平4-195726、特開平6-59357記載の強磁性体粒子を塗布すれば良い。なお、上述した磁性層は特開平4

124642、特開平4-124645に記載されたストライプ状でも良い。

【0072】更に、必要に応じ、特開平4-62543の帯電防止処理をし、最後にハロゲン化銀写真乳剤を塗布した物を用いる。ここで用いるハロゲン化銀写真乳剤は特開平4-166932、特開平3-41436、特開平3-41437を用いる。こうして作る感材は特公平4-86817記載の製造管理方法で製造し、特公平6-87146記載の方法で製造データを記録するのが好ましい。その後、またはその前に、特開平4-125560に記載される方法に従って、従来より135サイズよりも細幅のフィルムにカットし、従来よりも小さいフォーマット画面にマッチするようにパーフォレーションを小フォーマット画面当たり片側2穴せん孔する。

【0073】こうして出来たフィルムは特開平4-157459のカートリッジ包装体や特開平5-210202実施例の図9記載のカートリッジ、またはUS4,221,479のフィルムパトローネやUS4,834,306、US4,834,366、US5,226,613、US4,846,418記載のカートリッジに入れて使用する。ここで用いるフィルムカートリッジまたはフィルムパトローネはUS4,848,693、US5,317,355の様にベロが収納できるタイプが光遮光性の観点で好ましい。さらには、US5,296,886の様なロック機構を持ったカートリッジやUS5,347,334に記載される使用状態が表示されるカートリッジ、二重露光防止機能を有するカートリッジが好ましい。また、特開平6-85128に記載の様にフィルムを単にカートリッジに差し込むだけで容易にフィルムが装着されるカートリッジを用いても良い。

【0074】こうして作られたフィルムカートリッジは次に述べるカメラや現像機、ラボ機器を用いて合目的に撮影、現像処理、色々な写真の楽しみ方に使用できる。例えば、特開平6-8886、特開平6-99908に記載の簡易装填式のカメラや特開平6-57398、特開平6-101135記載の自動巻き上げ式カメラや特開平6-205690に記載の撮影途中でフィルムの種類を取り出し交換出来るカメラや特開平5-293138、特開平5-283382に記載の撮影時の情報、例えば、パノラマ撮影、ハイヴィジョン撮影、通常撮影(プリントアスペクト比選択の出来る磁気記録可能)をフィルムに磁気記録出来るカメラや特開平6-101194に記載の二重露光防止機能を有するカメラや特開平5-150577に記載のフィルム等の使用状態表示機能の付いたカメラなどを用いるとフィルムカートリッジ(パトローネ)の機能を充分発揮できる。

【0075】この様にして撮影されたフィルムは特開平6-222514、特開平6-212545に記載の自現像機で処理するか、処理の前または最中または後で特開昭6-95265、特開平4-123054に記載のフ

フィルム上の磁気記録の利用法を用いても良いし、特開平5-19364記載のアスペクト比選択機能を利用しても良い。現像処理する際シネ型現像であれば、特開平5-119461記載の方法でスプライスして処理する。また、現像処理する際または後、特開平6-148805記載のアタッチ、デタッチ処理する。こうして処理した後で、特開平2-184835、特開平4-186335、特開平6-79968に記載の方法でカラーペーパーへのバックプリント、フロントプリントを経てフィルム情報をプリントへ変換しても良い。更には、特開平5-11353、特開平5-232594に記載のインデックスプリントおよび返却カートリッジと共に顧客に返却しても良い。

【0076】増感色素の乳剤粒子への吸着量の評価は、色素を吸着させた乳剤を遠心分離器にかけて乳剤粒子と上澄みのゼラチン水溶液に分離し、上澄み液の分光吸収測定から未吸着色素濃度を求めて添加色素量から差し引くことで吸着色素量を求める方法と、沈降した乳剤粒子を乾燥し、一定重量の沈殿をチオ硫酸ナトリウム水溶液とメタノールの1:1混合液に溶解し、分光吸収測定することで吸着色素量を求める方法の2つの方法を併用して行った。上澄み液中の色素量を定量することで色素吸着量を求める方法は、例えばダブリュー・ウエスト

(W. West)らのジャーナル オブ フィジカル ケミストリー (Journal of Physical Chemistry) 第56巻、1054ページ

(1952年)などを参考にすることができる。色素添加量の多い条件では未吸着色素までも沈降することがあり上澄み中の色素濃度を測定する方法では必ずしも正しい吸着量が得られないことがあった。一方沈降したハロゲン化銀粒子を溶解して色素吸着量を測定する方法であれば乳剤粒子の方が圧倒的に沈降速度が速いため粒子と沈降した色素は容易に分離でき、粒子に吸着した色素量だけを正確に測定できることが分かった。粒子表面の単位面積当たりの光吸収強度は、顕微分光光度計を用いて求めることができる。顕微分光光度計は微小面積の吸収スペクトルが測定できる装置であり、一粒子の透過スペクトルの測定が可能である。顕微分光法による一粒子の吸収スペクトルの測定については、山下らの報告(日本写真学会、1996年度次大会講演要旨集、15ページを参考にする)ことができる。この吸収スペクトルから一

粒子あたりの吸収強度が求められるが、粒子を透過する光は上部面と下部面の2面で吸収されるため、粒子表面の単位面積当たりの吸収強度は前述の方法で得られた一粒子あたりの吸収強度の1/2として求めることができる。

# 【0077】

【実施例】次に本発明をより詳細に説明するため、以下に実施例を示すが、本発明はそれらに限定されるものではない。

## <実施例1>

純臭化銀辺板粒子乳剤およびヨウ臭化銀平板粒子乳剤の調製

1. 2リットルの水に臭化カリウム6.4gと平均分子量が1万5千以下の低分子量ゼラチン6.2gを溶解させ30℃に保ちながら16.4%の硝酸銀水溶液8.1mlと23.5%の臭化カリウム水溶液7.2mlを10秒にわたってダブルジェット法で添加した。次に11.7%のゼラチン水溶液をさらに添加し75℃に昇温し40分間熟成させた後、32.2%の硝酸銀水溶液370mlと20%の臭化カリウム水溶液を、銀電位を-20mVに保ちながら10分間にわたって添加し、1分間物理熟成後温度を35℃に下げた。このようにして平均投影面積径2.32μm、厚み0.09μm、直径の変動係数15.1%の単分散純臭化銀平板乳剤(比重1.15)を得た。この後凝集沈殿法により可溶性塩類を除去した。再び温度を40℃に保ち、ゼラチン45.6g、1mol/リットルの濃度の水酸化ナトリウム水溶液を10ml、水167ml、さらに5%フェノール10mlを添加し、pAgを6.88、pHを6.16に調整し、乳剤Aを得た。乳剤Aの調製において平板粒子成長時の20%臭化カリウム水溶液を、17%臭化カリウムと3%ヨウ化カリウムの混合水溶液を用いて調製した乳剤を乳剤Bとした。その後乳剤A及びBを最適感度となるようにチオシアン酸カリウムと塩化金酸およびチオ硫酸ナトリウムを添加し、55℃で50分間熟成した。上記のようにして得られた乳剤を50℃に保ちながら表1に示した第一色素添加して50℃で30分間攪拌した後第二色素を添加し、さらに50℃で30分間攪拌した。

# 【0078】

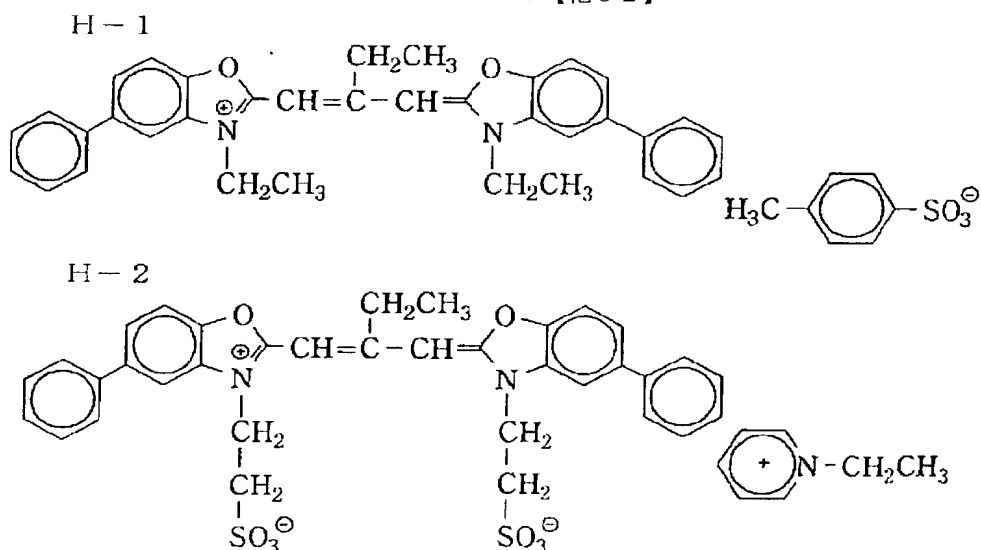
## 【表1】

表 1

	乳剤	第一色素		第二色素	
		色素種	添加量 ( $10^{-3}$ mol/Ag mol)	色素種	添加量 ( $10^{-3}$ mol/Ag mol)
比較例 1	A	H-1	6.60	なし	
比較例 2	A	H-1	3.60	H-2	3.00
比較例 3	A	なし		H-2	6.60
本発明 1	A	H-1	3.60	S-51	3.00
本発明 2	A	S-6	3.60	S-51	3.00
本発明 3	A	S-1	3.60	H-2	3.00
本発明 4	A	S-1	3.60	S-51	3.00
本発明 5	B	S-1	3.60	S-51	3.00

【0079】

\* \* 【化32】



【0080】色素吸着量は、得られた液体乳剤を10,000rpmで10分間遠心沈降させ、沈殿を凍結乾燥した後、沈殿0.05gを25%チオ硫酸ナトリウム水溶液25mlとメタノールを加えて50mlにした。この溶液を高速液体クロマトグラフィーで分析し、色素濃度を定量して求めた。

【0081】単位面積当たりの光吸収強度の測定は、得られた乳剤をスライドガラス上に薄く塗布し、カールツアイス株式会社製の顕微分光光度計MSP65を用いて以下の方法でそれぞれの粒子の透過スペクトルおよび反射スペクトルを測定して、吸収スペクトルを求めた。透過スペクトルのリファレンスは粒子の存在しない部分を、反射スペクトルは反射率の分かっているシリコンカーバイドを測定してリファレンスとした。測定部は直径1μmの円形アパチャー部であり、粒子の輪郭にアパチャー部が重ならないように位置を調整して14000

cm<sup>-1</sup> (714nm) から28000cm<sup>-1</sup> (357nm) までの波数領域で透過スペクトル及び反射スペクトルを測定し、1-T (透過率) -R (反射率) を吸収率Aとして吸収スペクトルを求めた。ハロゲン化銀の吸収を差し引いて吸収率A'とし、-Log (1-A') を波数 (cm<sup>-1</sup>) に対して積分した値を1/2にして単位表面積あたりの光吸収強度とした。積分範囲は14000cm<sup>-1</sup>から28000cm<sup>-1</sup>までである。この際、光源はタングステンランプを用い、光源電圧は8Vとした。光照射による色素の損傷を最小限にするため、一次側のモノクロメータを使用し、波長間隔は2nm、スリット幅を2.5nmに設定した。

【0082】また得られた乳剤にゼラチン硬膜剤、及び塗布助剤を添加し、塗布銀量が3.0g-Ag/m<sup>2</sup>になるように、セルロースアセテートフィルム支持体上に、ゼラチン保護層とともに同時塗布した。得られたフ



フィルムをタングステン電球（色温度2854K）に対して連続ウェッジ色フィルターを通して1秒間露光した。色フィルターとしては、ハロゲン化銀を励起する青露光としてUVD33SフィルターとV40フィルター（東芝ガラス（株）製）を組み合わせることで波長域330nmから400nmの光を試料に照射した。また色素側を励起するマイナス青露光として富士ゼラチンフィルターSC-52（富士フィルム（株）製）を通すことで520nm以下の光を遮断し、試料に照射した。露光した試料は、下記の表面現像液MAA-1を用いて20℃で10分間現像した。

【0083】表面現像液MAA-1

メトール	2.5g	
L-アスコルビン酸	10g	
ナボックス（富士フィルム（株））	35g	*

表2

	単位表面積あたりの光吸収強度	第一色素			第二色素		
		色素種	吸着量 ( $10^{-3}$ mol/ Ag mol)	被覆率 (%)	色素種	吸着量 ( $10^{-3}$ mol/ Ag mol)	被覆率 (%)
比較例1	83	H-1	1.47	98	なし		
比較例2	82	H-1	1.28	85	H-2	0.17	11
比較例3	76	なし			H-2	1.41	94
本発明1	135	H-1	1.37	91	S-51	1.08	72
本発明2	183	S-6	2.13	142	S-51	1.47	98
本発明3	155	S-1	2.10	140	H-2	0.71	47
本発明4	306	S-1	3.12	208	S-51	2.31	154
本発明5	336	S-1	3.39	226	S-51	2.47	165

【0085】

※ ※【表3】

表3

	青感度	マイナス青感度	色増感感度 (マイナス青感度/青感度)
比較例1	100	100	100
比較例2	97	99	102
比較例3	95	96	101
本発明1	99	148	149
本発明2	96	171	178
本発明3	93	143	154
本発明4	93	211	227
本発明5	96	230	240

【0086】＜実施例2＞

ヨウ臭化銀立方体乳剤の調製

反応容器中に水1000ml、脱イオン化した骨ゼラチン25g、50%の $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 水溶液15ml及び25%の $\text{NH}_3$ 水溶液7.5mlを加えて50℃に保ち、よく攪拌し、1Nの硝酸銀水溶液750mlと、1mol/lの臭化カ

\*臭化カリウム

水を加えて

pH

1g

1リットル

9.8

現像したフィルムは富士自動濃度計で光学濃度を測定し、被りは未露光部の濃度として、感度は被り+0.2の光学濃度を与えるのに要した光量の逆数を比較例1を基準とした相対値として示した。結果を表2および表3に示す。表2で示されるように本発明の色素添加法を用いることで粒子表面上に多層吸着させることができ、粒子表面の単位面積当たりの光吸収強度（一粒子の光吸収強度の1/2）が飛躍的に増加した。さらにこの結果表3で示されるように色増感感度が飛躍的に上昇した。

【0084】

【表2】

リウムと0.05mol/lのヨウ化カリウムを含む水溶液とを50分で添加し、反応中の銀電位を飽和甘汞電極に対して+50mVに保った。得られたヨウ臭化銀粒子は立方体で、辺長が $0.78 \pm 0.06 \mu\text{m}$ であった。上記の乳剤の温度を下げ、イソブテンとマレイン酸モノナトリウム塩との共重合物を凝集剤として添加し、沈降水

洗して脱塩した。次いで、脱イオン化した骨ゼラチン95gと水430mlとを加え、50℃でpH6.5、及びpAg8.3に調整した後、最適感度となるようチオ硫酸ナトリウムを添加し、55℃で50分間、熟成した。この乳剤1kg中には0.74モルの臭化銀が含有された。この乳剤を乳剤Cとした。乳剤Cを各々50gずつ秤取り60℃に保ちながら、表4に示した第一色素の混合物を添加し、60℃で10分間攪拌した後、表4の第二色素を添加し更に60℃で30分間攪拌し、下記のように塗布した。塗布液量は、銀量2.5g/m<sup>2</sup>、ゼラチン量3.8g/m<sup>2</sup>となるように設定し、上層にはゼラチン量1.0g/m<sup>2</sup>となるように、ドデシルベンゼンスルホン酸\*

\*ナトリウム0.22g/l、p-スルホスチレンナトリウムホモポリマー0.50g/l、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-1,3,5-トリアジンナトリウム3.1g/l、ゼラチン50g/lを主成分とする水溶液を同時塗布した。色素吸着量測定、露光及び現像は実施例1と同様の方法で行い、現像したフィルムは富士自動濃度計で光学濃度を測定し、被りは未露光部の濃度として、感度は被り+0.2の光学濃度を与えるのに要した光量の逆数を比較例1を基準とした相対値として示した。

【0087】

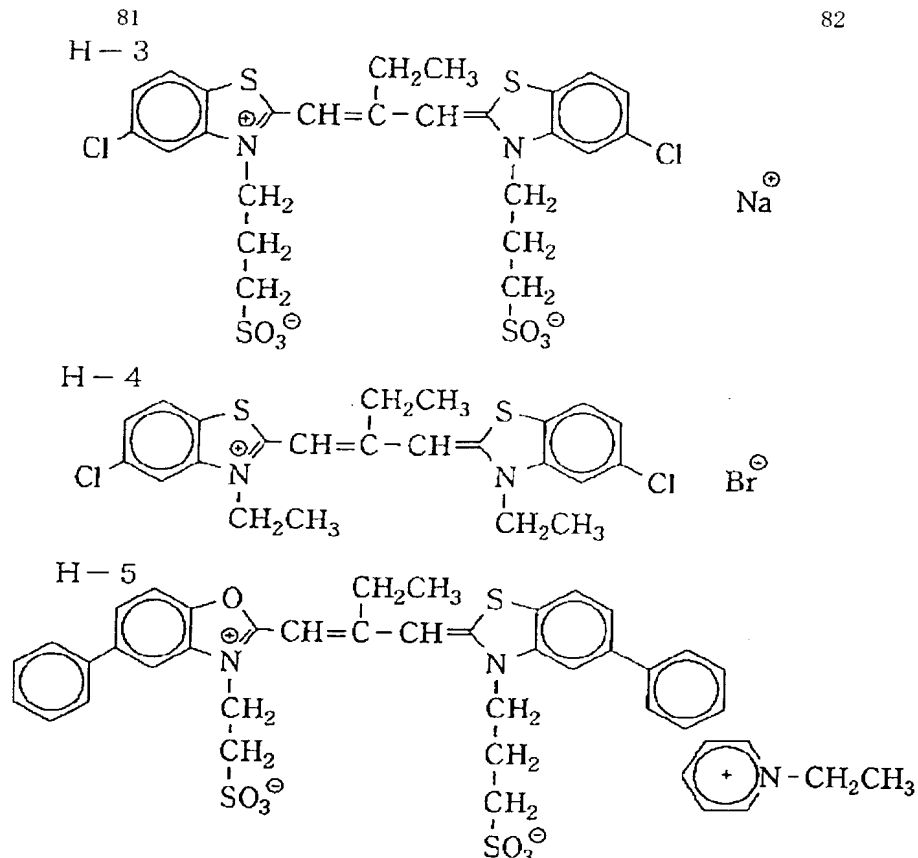
【表4】

表4

	第一色素		第二色素	
	色素種と添加量 (10 <sup>-3</sup> mol/Ag mol)	色素種と添加量 (10 <sup>-3</sup> mol/Ag mol)	色素種と添加量 (10 <sup>-3</sup> mol/Ag mol)	色素種と添加量 (10 <sup>-3</sup> mol/Ag mol)
比較例1	H-3 (1.60)			
比較例2	H-4 (1.60)			
本発明1	H-4 (0.35)	S-18 (0.60)	H-5 (0.15)	S-56 (0.50)
本発明2		S-18 (0.95)	H-5 (0.15)	S-56 (0.50)
本発明3	H-4 (0.35)	S-18 (0.60)		S-56 (0.65)

【0088】

30 【化33】



【0089】結果を表5および表6に示す。表5で示されるように本発明の色素添加法を用いることで粒子表面上に多層吸着させることができ、表6で示されるように\*

\*色増感感度が飛躍的に上昇した。

【0090】

【表5】

表5

	第一色素			第二色素		
	色素種と吸着量 (10 <sup>-3</sup> mol/Ag mol)	色素種と吸着量 (10 <sup>-3</sup> mol/Ag mol)	合計被覆率(%)	色素種と吸着量 (10 <sup>-3</sup> mol/Ag mol)	色素種と吸着量 (10 <sup>-3</sup> mol/Ag mol)	合計被覆率(%)
比較例1	H-3 (0.62)		95			
比較例2	H-4 (0.59)		90			
本発明1	H-4 (0.17)	S-18 (0.58)	130	H-5 (0.07)	S-56 (0.35)	65
本発明2		S-18 (0.91)	140	H-5 (0.05)	S-56 (0.47)	80
本発明3	H-4 (0.21)	S-18 (0.59)	129		S-56 (0.62)	95

【0091】

【表6】

表 6

	青感度	マイナス青感度	色増感感度 (マイナス青感度/青感度)
比較例 1	100	100	100
比較例 2	99	99	100
本発明 1	97	139	143
本発明 2	95	168	177
本発明 3	94	203	216

【0092】＜実施例 3＞乳剤 B 500 g に水 0.5 リットルを加えて 40℃ に保ち、表 7 に示した第一色素を A の量添加し 40℃ で 10 分間攪拌した。その後 55℃ に昇温し、0.1 M のチオシアン酸カリウム水溶液 7.8 ml、0.01% の塩化金酸 3 ml を加え、さらに 0.01% のチオ硫酸ナトリウム 6.6 ml と M/10000 の（ジフェニル）－（ペンタフルオロフェニル）－フォスフィンセレニドを 5.3 ml 添加して 55℃ で 30 分間熟成した。さらにその後第一色素を B の量添加して 55℃ で 30 分間攪拌した後、1/500 mol/リットル第二色\*

\*素 0.6 リットルを加えて 55℃ で 30 分間攪拌した。得られた乳剤の色素吸着量および乳剤粒子の単位表面積あたりの光吸収強度は実施例 1 と同様の方法で求めた。露光及び現像も実施例 1 と同様の方法で行った。現像したフィルムは富士自動濃度計で光学濃度を測定し、被りは未露光部の濃度として、感度は被り 0.2 の光学濃度を与えるのに要した光量の逆数を比較例 1 を基準として示した。

【0093】

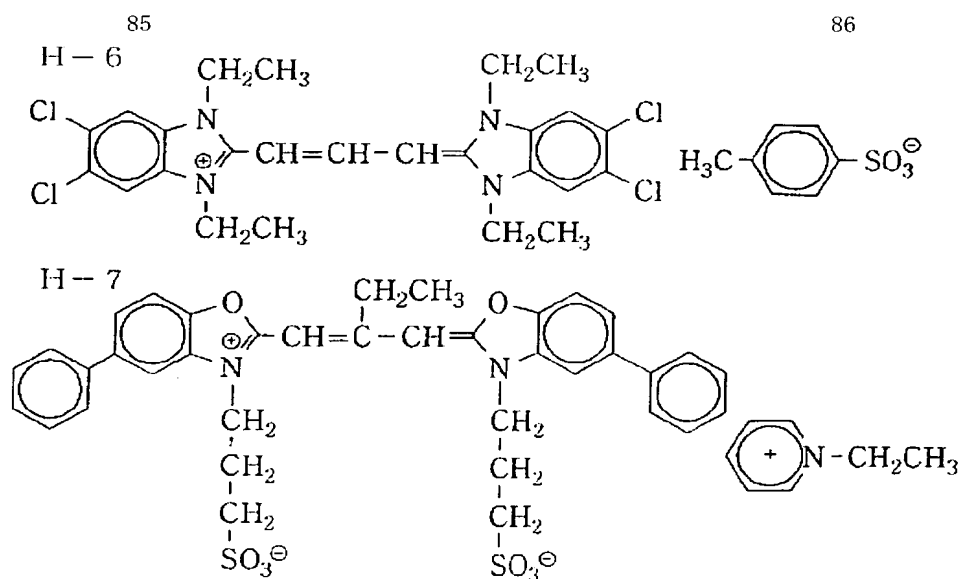
【表 7】

表 7

	第一色素			第二色素	
	色素種	添加 A ( $10^3$ mol/Ag mol)	添加 B ( $10^3$ mol/Ag mol)	色素種	添加量 ( $10^3$ mol/Ag mol)
比較例 1	H-6	1.45	4.5	H-7	3.2
比較例 2	S-26	1.45	4.5		
本発明 1	S-26	1.45	4.5	H-7	3.2
本発明 2	S-26	5.95		S-53	3.2
本発明 3	S-26	1.45	4.5	S-53	3.2

【0094】

【化 34】



【0095】色素吸着量および単位表面積あたりの光吸収強度の結果を表8に、感度を表9に示す。このように本発明の色素添加法を用いることで、増感色素の吸着量を増加させることができ、また粒子の単位表面積あたりの光吸収強度も増加させることができた。また最適色素添加量時に化学増感処理を施すことで化学増感核がサイ\*

\*ト限定され、固有感度も上昇させることができ、光吸収率の向上による感度上昇幅をさらに大きくすることができた。

20 【0096】

【表8】

表8

	単位表面積あたりの光吸収強度	第一色素		第二色素	
		吸着量 ( $10^{-3}$ mol/Ag mol)	被覆率 (%)	吸着量 ( $10^{-3}$ mol/Ag mol)	被覆率 (%)
比較例1	89	1.41	9.4	0.03	2
比較例2	92	1.47	9.8		
本発明1	182	2.32	15.5	0.74	4.9
本発明2	489	5.33	35.5	2.91	19.4
本発明3	490	5.33	35.5	2.88	19.2

【0097】

※ ※【表9】

表9

	青感度	マイナス青感度	色増感感度 (マイナス青感度/青感度)
比較例1	100	100	100
比較例2	101	100	99
本発明1	95	188	179
本発明2	91	308	338
本発明3	101	343	340

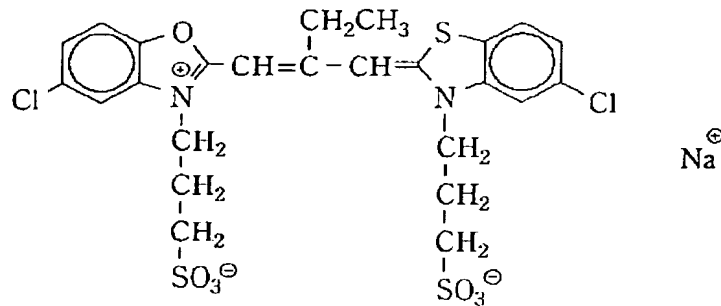
【0098】＜実施例4＞特開平8-29904号の実施例5の乳剤Dと同様に平板状沃臭化銀乳剤を調製して、乳剤4Aとした。多層カラー感光材料は特開平8-29904号の実施例5の試料101に従い同様に作製した。特開平8-29904号の実施例5の試料101における第5層乳剤D

を乳剤4Aに置き換え、ExS-1、2、3の代わりにH-4を $1.1 \times 10^{-3}$  mol/Ag mol添加した後にH-8を $1.0 \times 10^{-3}$  mol/Ag mol添加した試料を401、もしくはS-20を $1.1 \times 10^{-3}$  mol/Ag mol添加した後にS-58を $1.0 \times 10^{-3}$  mol/Ag mol添加した試料を

402とした。こうして得た試料の感度を調べるために、富士FW型感光計（富士写真フィルム株式会社）の光に光学ウエッジと赤色フィルターを通して1/100秒露光を与え、特開平8-29904号の実施例1と同じ処理工程と処理液を用いて発色現像処理をしてシアン濃度測定を行なった。結果を表10に示した。感度はかぶり濃度+0.2の濃度を与える露光量の逆数で表し試料101を基準とした相対値で示した。

【0099】

H-8



【0101】本発明の色素添加方法を用いることで色素吸着量が増加しネガ型多層カラー感光材料においても感度が上昇することが分かった。

【0102】＜実施例5＞特開平7-92601号の実施例1の乳剤1において、分光増感色素S-4及びS-5の替わりにH-9を $3.25 \times 10^{-3}$ mol/Ag mol添加した後にH-10を $3.0 \times 10^{-3}$ mol/Ag mol添加した乳剤を乳剤5A、S-3を $3.25 \times 10^{-3}$ mol/Ag mol添加した後にS-41を $3.0 \times 10^{-3}$ mol/Ag mol添加した乳剤を乳剤5Bとした。また特開平7-92601号の実施例1の乳剤1において、2回目のダブルジェット中の銀電位を+65mVから+115mvに変更し、さらに分光増感色素S-4及びS-5の替わりにH-9を $3.25 \times 10^{-3}$ mol/Ag mol添加した後にH-10を $3.0 \times 10^{-3}$ mol/Ag mol添加した乳剤を乳剤5C、S-3を $3.25 \times 10^{-3}$ mol/Ag mol添加した後にS-41を $3.0 \times 10^{-3}$ mol/Ag mol添加した乳剤を乳剤5Dとした。多層カラー感光材料は特開平7-92601号の実施例4の試料401に従い同様に作製した。特開平7-92601号の実施例4の試料401の第9層の乳剤1を乳剤5Aもしくは乳剤5Bに変更した試料を試料501および試料502とした。同様に、同実施例の第9層の乳剤1を乳剤5Cもし

【表10】

表10

	感度 (かぶりプラス0.2)
試料401	100 (基準)
試料402	231

【0100】

【化35】

くは乳剤5Dに変更した試料を試料503および試料504とした。こうして得た試料の感度評価を行なった。特開平7-92601号の実施例4と同様に1/50秒の露光とカラー反転現像処理してマゼンタ濃度測定を行なった。結果を表11に示した。感度は十分な露光を与えて得られる最低濃度+0.2の濃度を与えるのに必要な露光量の逆数を求め、試料501の感度を100とする相対値として示した。

【0103】

【表11】

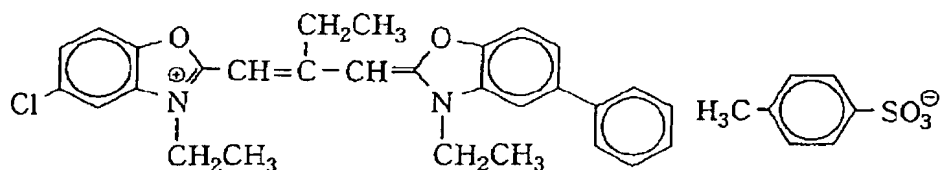
表11

	感度 (最低濃度プラス0.2)
試料501	100 (基準)
試料502	218
試料503	95
試料504	226

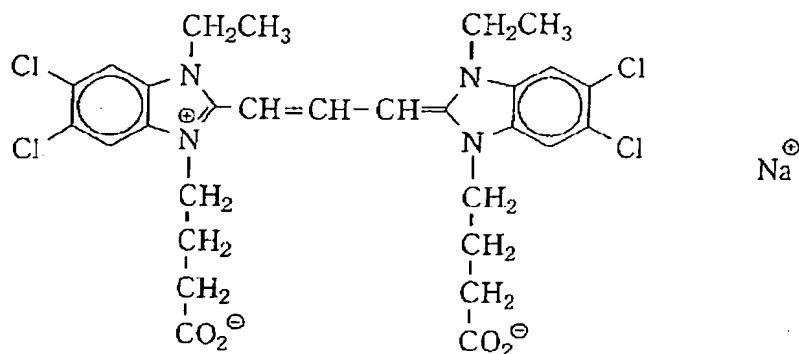
【0104】

【化36】

89  
H-9



H-10



【0105】本発明の色素添加方法を用いることで色素吸着量が増加し反転多層カラー感光材料においても感度が上昇することが分かった。

【0106】＜実施例6＞特開平5-313297号の実施例1の乳剤1および乳剤5と同様に八面体臭化銀内部潜像型直接ポジ乳剤および六角平板状臭化銀内部潜像型直接ポジ乳剤を調製して、これを乳剤6Aおよび乳剤6Bとした。カラー拡散転写写真フィルムは特開平5-313297号の実施例1の試料101に従い同様に作製した。特開平5-313297号の実施例1の試料101の第16層の乳剤-2を乳剤6Aと置き換え、増感色素(3)の添加の替わりにH-11を $4.5 \times 10^{-3}$ mol/Ag mol添加した後にH-12を $4.0 \times 10^{-3}$ mol/Ag mol添加した試料を試料601、S-14を $4.5 \times 10^{-3}$ mol/Ag mol添加した後にS-46を $4.0 \times 10^{-3}$ mol/Ag mol添加した試料を試料602とした。同様に同実施例の試料101の第16層の乳剤-2を乳剤6Bと置き換え、増感色素

(3)の添加の替わりにH-11を $4.5 \times 10^{-3}$ mol/Ag mol添加した後にH-12を $4.0 \times 10^{-3}$ mol/Ag mol添加した試料を試料603、S-14を $4.5 \times 10^{-3}$ mol/Ag mol添加した試料を試料604とした。

$^{-3}$ mol/Ag mol添加した後にS-46を $4.0 \times 10^{-3}$ mol/Ag mol添加した試料を試料604とした。こうして得た試料の感度を調べるために、特開平5-313297号の実施例1と同様の露光と処理工程と処理液を用いて処理し、転写濃度をカラー濃度計で測定した。結果を表12に示した。感度は濃度1.0を与える露光量の逆数で表し、試料601を基準とした相対値で示した。

【0107】

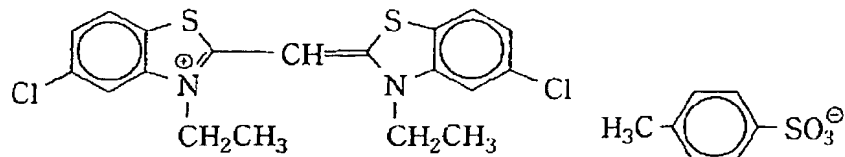
【表12】

表12

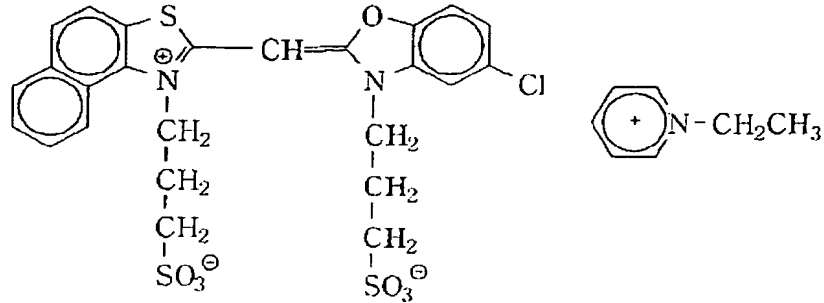
	感度 (濃度1.0)
試料601	100 (基準)
試料602	205
試料603	120
試料604	245

【0108】

【化37】

91  
H-11

H-12



【0109】本発明の色素添加方法を用いることで色素吸着量が増加しカラー拡散転写写真フィルムにおいても感度が上昇することが分かった。

【0110】<実施例7>特開平4-142536号の実施例2の乳剤Fの調製において、赤感性増感色素（S-1）を硫黄増感前に添加せず、トリエチルチオ尿素の硫黄増感に加えて、塩化金酸も併用して最適に金硫黄増感し、金硫黄増感後、H-13を $3.5 \times 10^{-4}$  mol/Ag mol添加した後にH-14を $3.5 \times 10^{-4}$  mol/Ag mol添加したを乳剤を乳剤7A、S-50を $3.5 \times 10^{-4}$  mol/Ag mol添加した後にS-16を $3.5 \times 10^{-4}$  mol/Ag mol添加したを乳剤を乳剤7Bとした。多層カラー印画紙は特開平6-347944号の実施例1の試料20に従い同様に作製した。特開平6-347944号の実施例1の試料20における第1層の乳剤を乳剤7Aもしくは乳剤7Bに変更した試料を試料701および試料702とした。こうして得た試料の感度を調べるために、富士FW型感光計（富士写

真フィルム株式会社）の光に光学ウェッジと青色フィルターを通して1/10秒露光を与え、特開平6-347944号の実施例1と同じ処理工程と処理液を用いて発色現像処理を行ない、イエロー濃度測定を行った。結果を表13に示した。感度はかぶり+0.1の濃度を与えるに要する露光量の逆数で表し試料701の感度を基準とした相対値で表した。

【0111】

【表13】

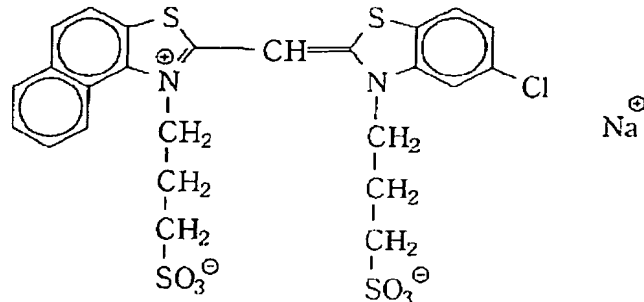
表13

	感度 (かぶりプラス0.2)
試料701	100 (基準)
試料702	257

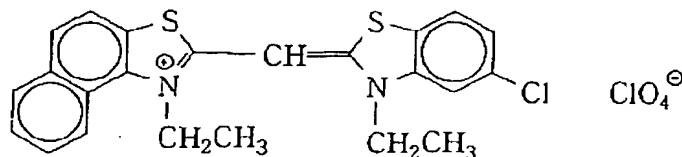
【0112】

【化38】

H-13



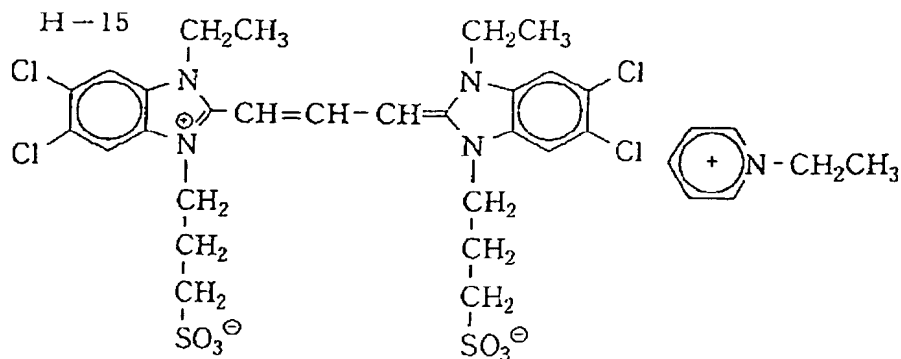
H-14





【0113】本発明の色素添加方法を用いることで色素吸着量が増加し多層カラー印画紙においても感度が上昇することが分かった。

【0114】＜実施例8＞特願平7-232036号の実施例1の乳剤Aと同様に平板状塩化銀乳剤を調製して、同実施例の化学増感（B）において、増感色素－1、2の添加の代わりにH－1を $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/Ag mol}$ を添加した後、金硫黄セレン増感し、さらにH－1を $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/Ag mol}$ とH－2を $2.2 \times 10^{-3} \text{ mol/Ag mol}$ とH－15を $3.8 \times 10^{-5} \text{ mol/Ag mol}$ 添加した乳剤を乳剤8A、S－5を $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/Ag mol}$ を添加した後、金硫黄セレン増感し、さらにS－5を $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/Ag mol}$ を添加した後、S－65を $2.2 \times 10^{-3} \text{ mol/Ag mol}$ とS－40を $3.8 \times 10^{-5} \text{ mol/Ag mol}$ 添加した乳剤を乳剤8Bとした。塗布試料は特願平7-232036号の実施例1の乳剤を乳剤8Aもしくは乳剤8Bに置き換え、同実施例と同様に支持体上に乳剤層と表面保護層とを組合わせ同時押し出し法により両面に塗布し、これを試料801および試料802とした。



【0117】本発明の色素添加方法を用いることで色素吸着量が増加しXray感材においても感度が上昇することが分かった。露光時に使用したXレイオルソスクリーンHGMのかわりにHR－4もしくはHGHで露光しても同様の効果が得られた。

【0118】＜実施例9＞特願平7-146891号の実施例2の乳剤Dとは、増感色素－2および3を添加しないことのみ異なる平板状塩化銀乳剤を調製して、これを乳剤9Aとした。塗布試料は特願平7-146891号の実施例3の塗布試料Fに従い同様に作製した。特願平7-146891号の実施例3の塗布試料Fの乳剤Fを乳剤9Aに置き換え、増感色素－1の代わりにH－1を $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/Ag mol}$ 添加した後にH－2を $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/Ag mol}$ 添加した乳剤で置き換えた試料を試料901、S－2を $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/Ag mol}$ 添加した後にS－65を $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/Ag mol}$ 添加した乳剤で置き換えた試料を試料902とした。こうして得た試料の感度を調べるために、富士FW型感光計（富士写真フィルム株式会社）の光に光学ウエッジと緑色フィルターを通して1/100秒露光を与え、富士写真フィルムCN16処理を行い写

片面当たりの塗布銀量は $1.75 \text{ g/m}^2$ とした。こうして得た試料の感度を調べるために、富士写真フィルム

（株）社製のXレイオルソスクリーンHGMを使用して両側から0.05秒の露光を与え、特願平7-232036号の実施例1と同様に自動現像機と処理液を用いて処理した。結果を表14に示した。感度はかぶり+0.1の濃度を与えるに要する露光量の逆数で表し試料801の感度を基準とした相対値で表した。

【0115】

【表14】

表14

	感度 (かぶりプラス0.2)
試料801	100 (基準)
試料802	305

【0116】

【化39】

真性を比較した。感度はかぶり+0.2の濃度を与えるに要する露光量の逆数で表し、試料901の感度を基準とする相対値で示した。

【0119】

【表15】

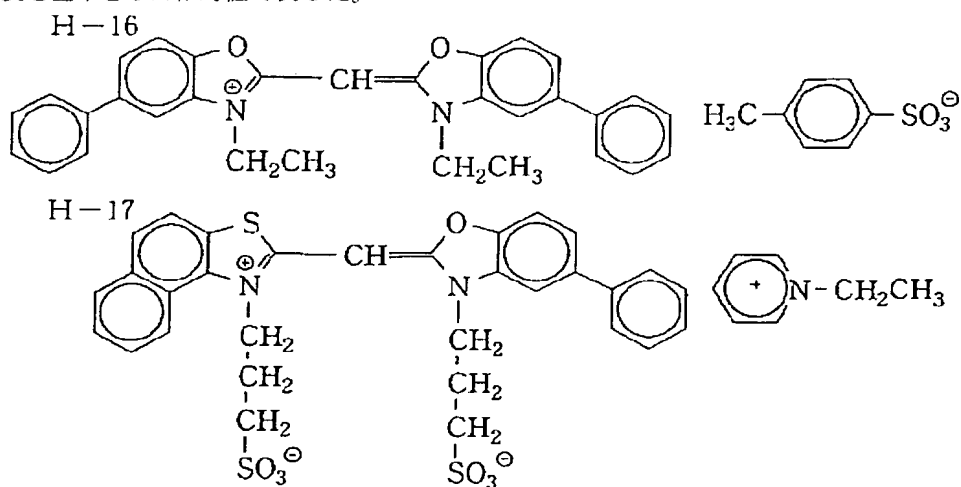
表15

	感度 (かぶりプラス0.2)
試料901	100 (基準)
試料902	301

【0120】本発明の色素添加方法を用いることで色素吸着量が増加し（111）面を外表面とする塩化銀平板乳剤においても感度が上昇することが分かった。

【0121】＜実施例10＞特願平7-146891号の実施例3の乳剤Fと同様に八面体塩化銀乳剤を調製して、これを乳剤10Aとした。塗布試料は特願平7-146891号の実施例3の塗布試料Fの乳剤Fを乳剤10Aに置き換え、増感色素－1の代わりにH－16を $3.0 \times$

1.0<sup>-3</sup>mol/Ag molとH-17を2.0×10<sup>-3</sup>mol/Ag molの混合物を添加した乳剤で置き換えた試料を試料1001、S-9を3.0×10<sup>-3</sup>mol/Ag molとS-45を2.0×10<sup>-3</sup>mol/Ag molの混合物を添加した乳剤で置き換えた試料を試料1002とした。こうして得た試料の感度を調べるために、富士FW型感光計（富士写真フイルム株式会社）の光に光学ウエッジと青色フィルターを通して1/100秒露光を与え、富士写真フイルムCN16処理を行い写真性を比較した。感度はかぶり+0.2の濃度を与えるに要する露光量の逆数で表し、試料1001の感度を基準とした相対値で表した。



【0124】このように本発明の色素添加方法を用いることで色素吸着量が増加し八面体塩化銀乳剤においても感度が上昇することが分かった。

【0125】＜実施例11＞欧州特許第0699950号の乳剤CCと同様に平板粒子乳剤を調製し、化学増感30する際に、色素1及び色素8の替わりにH-18を2.0×10<sup>-3</sup>mol/Ag mol添加して化学増感した後、H-18を4.0×10<sup>-3</sup>mol/Ag mol添加し、更にその後H-19を5.5×10<sup>-3</sup>mol/Ag mol添加した乳剤を乳剤11A、S-13を2.0×10<sup>-3</sup>mol/Ag mol添加して化学増感した後、S-13を4.0×10<sup>-3</sup>mol/Ag mol添加し、更にその後S-47を5.5×10<sup>-3</sup>mol/Ag mol添加した乳剤を乳剤11B、S-13を2.0×10<sup>-3</sup>mol/Ag mol添加して化学増感した後、S-13を1.5×10<sup>-3</sup>mol/Ag mol添加し、更にその後S-47を1.40×10<sup>-3</sup>mol/Ag mol添加した乳剤を11C、S-13\*

\*を2.0×10<sup>-3</sup>mol/Ag mol添加して化学増感した後、S-13を1.0×10<sup>-3</sup>mol/Ag mol添加し、更にその後S-47を1.0×10<sup>-3</sup>mol/Ag mol添加した乳剤を乳剤11Dとした。得られた乳剤の光吸収強度は実施例1と同様の方法で求めた。塗布試料は欧州特許第0699950号の実施例の塗布試料と同様に作成し、乳剤11Aを用いた試料を試料1101、乳剤11Bを用いた試料を試料1102、乳剤11Cを用いた試料を試料1103、乳剤11Dを用いた試料を試料1104とした。露光及び現像も該特許と同様に行い、写真性を比較した。感度はかぶり+0.2の濃度を与えるに要する露光量の逆数の対数で表し、試料1101の感度を基準とした相対値で表した。

【0122】

【表16】

表16

	感度 (かぶりプラス0.2)
試料1001	100 (基準)
試料1002	332

【0123】

【化40】

表17

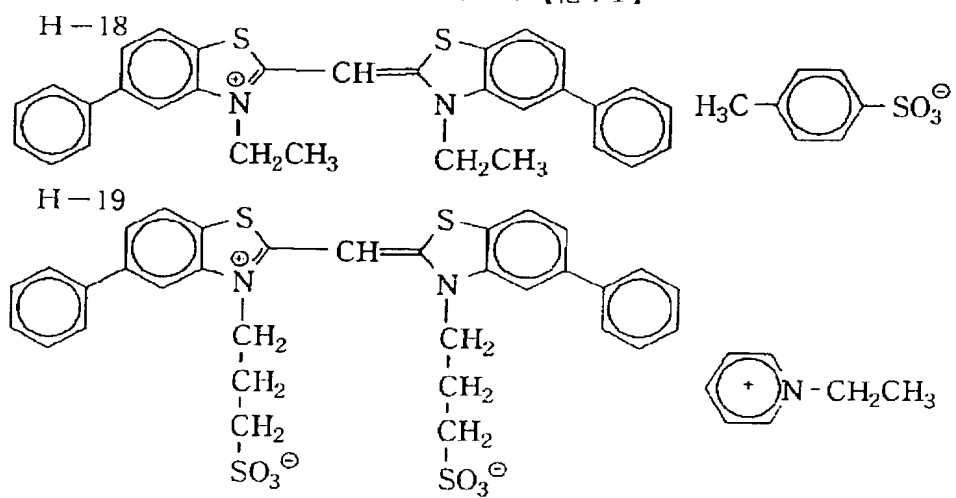
	感度 (かぶりプラス0.2)	光吸収強度
試料1101	100 (基準)	49
試料1102	403	189
試料1103	170	87
試料1104	123	62

97

98

【0127】

\* \* 【化41】



【0128】

【発明の効果】本発明により粒子表面の単位面積当たり

の光吸収率の高い乳剤と、該乳剤を利用した高感度な写真感光材料を得ることができる。